



TITLE:

木材および木質材料の防火処理に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

石原, 茂久

CITATION:

石原, 茂久. 木材および木質材料の防火処理に関する研究. 京都大学, 1975, 農学博士

ISSUE DATE:

1975-07-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r2841>

RIGHT:

農
207 函
1-0

木材および木質材料の 防火処理に関する研究

石 原 茂 久

目 次

第1章	緒 言	2
第2章	木材の燃焼およびその抑制方法の概観	4
第3章	酸・MFAC [*] の調製とその性質	11
第4章	酸・MFACによる濾紙および木材の処理	40
第5章	酸・MFACで処理された木材および濾紙の防火性能	61
第6章	含浸処理合板および挽板の防火性能	93
第7章	表面処理による木質材料の防火	107
第8章	示差熱分析法および熱重量分析法による防火機構の検討	126
第9章	マイクロ示差熱分析法による木材の着火、燃焼およびその抑制機構の検討	139
第10章	熱分解ガスの分析による燃焼抑制機構の検討	155
第11章	無処理および H_3PO_4 ・MFAC処理濾紙焼成物の赤外吸収スペクトル	165
第12章	熱分解による無処理および防火処理濾紙の元素組成の変化	175
第13章	防火処理木材および合板の機械的強度、吸湿性、吸水性および寸法安定性 ...	189
第14章	ヒノキスライストベニヤに処理した酸・MFAC、 H_3PO_4 ・ジシアンジ アミド・ホルムアルデヒド付加縮合物および H_3PO_4 ・尿素・ホルムアル デヒド付加縮合物の耐溶脱性	215
第15章	防火処理合板の耐候性に関する研究	225
第16章	結 言	277
	謝 辞	279

* MFACはメラミン・ホルムアルデヒド初期付加縮合反応生成物の略語とする。

第1章 緒 言

建築材料として木材および木質材料が使用される場合、その安全性に対する考え方のひとつは、われわれが過去に経験した最大の荷重に対して、適当な許容応力度で設計を施し長期の耐久性と風雪、地震など自然災害に対する建築物の安全性を期待することであり、いまひとつは材料の改質や複合化によって不燃化、難燃化をはかり、火災に対してその安全性を期待することである。

木材および木質材料は燃焼性を除けば建築材料として多くのすぐれた性能を有する。したがって、これらの材料の防火、防煙はひとり建築学、材料学および化学工学上の問題にとどまらず国民ひとりひとりの生命の安全とより快適な生活のためきわめて重要な社会的研究課題である。とくに建築様式の変革にともなう大規模な火災からの人命の安全確保を目的として、近年、国の内外を問わず法規制が強化され、これに応じて木材のよび木質材料の難燃化に大きな努力がはらわれており、いろいろな処理方法やフォーミュレーションの提案がなされ、また多くの研究者によって基礎的研究がなされて貴重な成果が得られつつある。

このような木材防火の重要性に鑑み、1972年、木材の燃焼とその防止、新しい防火木質材料および防火木質構造に関する全世界の膨大な資料の集積がTRADA (Timber Research and Development Association, England) によってなされた³⁾。そこにおいて新しい防火処理法や複合化の可能性が示され、木材防火剤の具備すべき条件は以下のものであると結論されている。すなわち、

- 1) 火災温度における発炎燃焼の阻止と木材の熱による減成および炭化速度を低下させ得る性能を有すること。
- 2) 着火を阻止し得ること。
- 3) 熱源を除いた後の発炎燃焼(展炎)および表面燃焼を阻止できること。
- 4) 廉価でしかも毒性がなく使用し易く、かつ耐久性を有すること。
- 5) 処理によって木材や金属の腐食、加工上の障害となる化学反応のないこと。
- 6) 耐溶脱性をもつこと。
- 7) 材料表面への結晶の析出のないことなどである。

木材および木質材料の防火処理の多くは窒素、リン、ハロゲン、ホウ素を含む無機塩類および有機物によるものであって、これらはすぐれた防火性能を有する反面、前者では経時変化や材料表面への結晶析出など内装材料としての適性を欠き、後者では、その毒性と経済性から木材防火剤としての利用には限界がある。

筆者は、広範な防火剤研究と木質材料の防火実験を経たのち古くからセルロース繊維材料、木材の防火剤として最も高く評価され、今日なお広く実用に供されているリン酸のアモニウム塩にかわり得るばかりでなく、その欠点が除かれる防火剤としてアミノトリアジン類またはグアニジン系窒素化合物のメチロール誘導体を、防火上有効な酸との共存下において反応させることにより、アミンまたはアミドの付加・縮合反応生成物を得た。メラミンのそれはメラミン酸コロイドacidic melamine colloid⁵⁾, melamine acid colloid⁷⁾メラミン・ホルムアルデヒド酸コロイドmelamine-formaldehyde acid colloid⁶⁾、カチオン型メラミン・ホルムアルデヒド

ド縮合物 cationic melamine formaldehyde condensation product⁸⁾とも称するが、本論文では「酸・メラミン・ホルムアルデヒド付加・縮合反応生成物」(以下、酸・MFACと略記する)という。これは上述のアミノ化合物を水に易溶性とすると同時に反応性を高め、木材中に含浸、吸着させて直接セルロースとの反応を期待し、さらに処理材中での架橋の形成や自己縮合によりポリマー化をはかることによって、木材および木質材料の新しい耐久性防火剤とすることができる。

本論文では、第2章で木材の燃焼および従来の木材防火剤の梗概を述べ、第3、4章では本MFACの生成反応とこれによる防火処理法、第5～7章ではそれによって処理された濾紙および木材の防火性能、第8～12章において着火、燃焼に対する抑制機構について述べた。また第13章では防火処理木材および合板の材質について、さらに第14～15章ではこれの耐溶脱性、耐候性について論じた。

文 献

- 1) 例えば, J. M. Bhatnagar, Fire Retardent Formulations Handbook, TECHNOMIC publishing Co., Inc., (1972); M. W. Ranney, Fire Retardant Building Products and Coatings, Noyes Data Corp., (1970), J. W. Lyons, The Chemistry & Uses of Fire Retardants, Wiley - Interscience (1970).
- 2) 例えば, W. K. Tang, Effect of Inorganic Salts on the Pyrolysis, Ignition, and Combustion of Wood, cellulose and Lignin, Dissertation of the University of Wisconsin, (1964), N. Christoph, Untersuchungen über die thermische Stabilität nativer hochpolymerer Werkstoffe und ihre relevanten physikalischen Observablen, Dissertation von der Universität Hamburg (1966), E. Schwab, Untersuchungen über den Vorgang und die Prüfung der Flammenausbreitung auf plattenförmigen Holzwerkstoffen, Dissertation von der Universität Hamburg (1972), F. Shafizadeh, Advance in Carbohydrate Chem., 23, 419 (1968), O. P. Golova, Ya. V. Epshtein, and L. I. Durygina, Vysokomolekul. Soedin., 3, 536 (1961), CA, 56, 4999 (1962), H. A. Schuyten, J. W. Weaver and J. D. Reid, Advan. Chem. Ser., 9, 7 (1954).
- 3) G. S. Hall, R. G. Saunders, R. T. Allcorn, P. E. Jackman, M. W. Hickey and R. Fitt, Fire Performance of Timber, T R A D A, A Literature Survey, Timber Research and Development Association, England (1972).
- 4) S. C. Juneja, Forest Prod. J., 22(6), (1972).
- 5) 例えば, W. N. Berard, G. A. Gautreaux and W. A. Reeves, Textile Res. J., 29, 126 (1959).
- 6) 例えば, J. K. Dixon, G. L. M. Christopher and D. J. Salley, Paper Trade J., 127, (20), 49 (1948).
- 7) 例えば, C. G. Landes and C. S. Maxwell, Paper Trade J., *ibid*, 121, 51 (1945), H. P. Wohnsiedler, Ind. Eng. Chem., 44, 2679 (1952).
- 8) H. P. Wohnsiedler, USP 2,884,395 (1959)

第2章 木材の燃焼およびその抑制方法の梗概*

第1節 木材の燃焼

燃焼の最も基本的な定義は光と熱を伴う化学反応とされている。しかしながら燃料の種類、周囲条件などによりきわめて多くの形態をとり、とくに火災における燃焼の推移はきわめて複雑である。^{*}

木材が空気中において120~180℃以上の温度で加熱された場合、大要つぎのような経過によって着火する。すなわち、最初かなりの速度をもって熱分解をおこし、一酸化炭素、メタン、エタン、水素、有機酸、アルデヒド、ケトンなどの可燃性ガスと二酸化炭素、水等の不燃性ガスを発生し、後に炭素残渣(炭)を残す。このように発生した可燃性ガスは木材表面の近くで空気と混合し、その濃度が燃焼下限界に到達すると可燃性混合気を形成するので、もし火花やホットスポットのような発火源、つまり部分的な熱源があれば、それがもとで、またこのような発火源がなければさらに温度が上って混合気の発火に必要なエネルギーが与えられ、さらに発炎燃焼(flaming combustion)を開始する。しかも木材の場合には熱分解にともなって活性炭素表面を生じ、これが表面燃焼(しゃく熱燃焼, glowing combustion)をおこなうため、可燃性ガスによる発炎燃焼のおこり難い条件下においても無炎発火がおこり、それに基づいて二次的に発炎燃焼がおこることがある。したがって、木材の着火は条件如何で引火、発火、無炎燃焼のいずれかをとり。

通常の燃焼は発炎燃焼によって開始され、以後外部からの熱の供給がなくとも自らの火災によって熱が供給されるため発炎燃焼を継続するとともに不揮発性炭化物の表面燃焼をおこない最後に少量の灰分を残す。

木材は火災や熱に対する抵抗はかならずしも大でなく、建築材料として供される場合易燃性材料の範疇に入れられるが、その断面寸法が大きくなると火災および熱に対して強い抵抗を示すようになる。^{11~14)}これは他の高分子材料や金属材料にはみられない特質で、とくに集成材では火災および熱に対して非常に大きな抵抗を示し、強度の低減もきわめて少なく、欧米においては重構造部材として^{12~16)}高い評価をうけている。

第2節 木材および木質材料の難燃化

通常可燃性有機化合物にみられる燃焼には、いわゆる燃焼の三要素、すなわち、可燃物、空気(酸素)および燃焼を維持するに足る温度の三つが必要とされ、さらに燃焼連鎖を加えて四要素とする研究者も多い。¹⁷⁾これらのうちひとつを欠くと燃焼の開始あるいは維持が不可能となり、上述諸要素の中のひとつを除くことによって、燃焼の抑制ないし阻止ができる。

さて、可燃性材料の不燃、難燃化の試みは古く紀元前2000年の昔よりなされていたといわれる。^{18,19)}ローマ皇帝の時代には繊維中に微細な粘土を付着させてステージや劇場のカーテンなどの装飾

* 可燃性固体一般の燃焼形式や火災の進行段階の分野に関してはすでに別に述べた¹⁾。またこれに関連した総説も^{2~10)}少なくない。

材料を難燃化したり、粘土やセッコウ、しっくいなどで可燃性材料を被覆して対処していたといわれており、一方、Claudiusの年譜によれば、木材に対する防火の試みは紀元前4世紀、食酢を注入することによってなされ、ついで紀元前83年に明ばん水溶液の注入処理によって木材構造物の難燃化がおこなわれた。^{18,19)}これらの方法は、原理的には、現在にもひきつがれているといわれる。すなわち、現在の難燃化の方法もまた次の二つに大別することができる。

1) 物理的方法：不燃性成分との併用によって、可燃性成分の割合を減少させたり、可燃物から熱や酸素を遮断する方法で、岩綿、グラスファイバーなどの不燃物の混和や被覆、アスベスト紙、金属板によるオーバーレイ、発泡性防火塗料の塗布などがこの例である。

2) 化学的方法：可燃性有機物の材質そのものを化学的に変化させる方法で、一般的にはLi、Naのような周期率表I族の元素群、N、P、V、As、Sb、BiのⅤ群の元素群、F、Cl、Br、IのようなⅦ族の元素群、ほかにS、Ti、B、Sn、Wなどの元素を含む化合物のうちかなりのものが防火剤として有効である。

第3節 薬剤による難燃化

セルロースまたは木材の着火、発炎燃焼に対する防火剤の抑制・阻止機構はおおよそ以下のように整理される。^{4,15,20)}

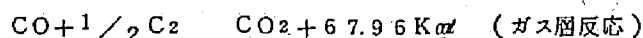
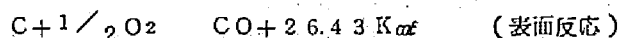
- 1) 防火剤の熔融被膜の形成により、可燃性ガスの生成放出の阻止と木材表面への空気供給の妨害。
- 2) 防火剤の形成する膜層あるいは発泡層の断熱、吸熱による木材表面への熱エネルギー供給の阻止とこれによる熱分解の抑制。
- 3) 火災温度において防火剤よりイオン、ラジカルを放出し、燃焼のラジカル反応を停止（火災連鎖の阻止）し、火災の形成とそれに伴う熱輻射の抑制。
- 4) 脱水炭化作用の促進、すなわち、熱分解過程の変換によって、熱分解開始温度の低下とそれに伴う水および炭素残渣生成の促進と可燃性ガスおよびタール分生成の抑制をおこなうとともに、低温域での熱分解によって急激な発熱反応を伴う木材の熱分解を抑制すること。
- 5) 防火剤の熱分解によって放出される不燃性ガスによる可燃性混合気の希釈。
- 6) 防火剤の物理的・化学的変化に伴う吸熱作用により木材表面温度を低下させ着火を妨害すること。

以上のうち、(1)および(6)は補助的な効果しか示さない。

また、表面燃焼に対しては、発炎燃焼にくらべて多くの未知の部分が残されているが、一応次のような機構が考えられている。

- 1) 物理的な抑制機構として防火剤の熔融被膜や発泡層の形成による炭化表面への熱および酸素の供給の阻止。
- 2) 活性炭素表面に防じん剤が吸着され活性を低下する。あるいは炭素表面と防じん剤の間に反応サイクルが存在し、炭素表面の活性の低下と防じん剤の活性の再生をおこなう。

3) ガス層反応の抑制。炭素の酸化反応は次の二つの過程を経て進行するものと考えられている。



表面燃焼を維持するに要する全発熱量は生成するCOとCO₂の相対量に関係するが、CO/CO₂比の増加すなわちガス層反応の抑制による表面燃焼の阻止。

防火剤の種類に応じて上記のような機構のいずれかが重要なものとなるかについての研究はまだ緒についたばかりともいえる段階にあり、防火剤の開発は経験によっているのが現状であろう。以下近世における防火剤の変遷を概観することとする。

1735年、J. Wyldは明ばん、緑ばんおよびホウ砂の混合物により木綿繊維に対する防火剤として最初の英国特許を得たが、1786年、Arfidが、リン酸のアンモニウム塩が木綿の防火剤として有効であることを見出し、^{18,19)}以来今日に至るまでこの塩を基本とする多種多様の混合防火剤、処法が、膨大な数の特許として提案されている。1820~21年にJ. L. Gay Lussacはリン酸のアンモニウム塩のほか種々の水溶性無機塩の防火効果を研究し、²²⁾続いて1895年にはF. VersmannおよびA. Oppenheimによって従来の研究結果が整理された。²³⁾

1905年にリン酸のアンモニウム塩とホウ酸の混合塩が木材の防火剤として実用の段階に入ったが、1907年にはリン酸およびタングステン酸のアンモニウム塩、ホウ砂、カルシウム、マグネシウム、亜鉛および錫の塩化物、メタケイ酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、ホウ酸が新しい防火剤として提案された。²⁴⁾その後大きな進歩はなかったが1922年A. KlingとD. Florentinによってホウ砂とホウ酸の混合物による防火加工の研究が発表され、²⁵⁾それがJ. E. RamsbottomとA. W. Snodの研究に発展した。しかしながら木材のような可燃性材料を不燃性もしくは難燃性材料とする積極的な試みは欧米においてさえ、1940年まではきわめて限定されたもので、その試みすら疑問視された場合もあった。²⁰⁾

第2次世界大戦開始後は、近代戦が火災による大きい破壊をもたらすことから防火に対する積極的な取組みがなされるようになり、1940年代の後半より米国陸海軍および農務省の関係機関が大規模な防火研究に着手した。塩化パラフィンと三酸化アンチモン²⁷⁾の併用処理やBAP、THPC、APOおよびAPS^{33~35)}のような有機防火剤の開発などはその画期的な成果である。

木材および木質材料の防火加工に供されるいわゆる防火剤に関する報文、特許の1935年までの整理は米国、農務省林産試験場およびN. A. Richardsonにより、^{36,37)}1940年までのそれについては米国木材保存協会AWP(American Wood Preservers Association)³⁸⁾およびB. L. Browning³⁹⁾によって整理された。それ以降についてはJ. W. Lyons⁴⁰⁾、T. R. A. D. A.⁴¹⁾、M. W. Ranney⁴²⁾およびV. M. Bhatnagar⁴³⁾によって整理されている。

従来の木材の防火剤を通覧して最も有効なものはリン酸のアンモニウム塩で代表されるリン・窒素系防火剤、ホウ砂・ホウ酸の混合塩のホウ素系防火剤、三酸化アンチモンと併用されるハロゲン

系防火剤および塩化亜鉛系防火剤に大別される。これらの中でもリン酸のアンモニウム塩とその混合物は木材防火剤として最も多く使用され、たとえば、AWPAの推奨する複合無機防火剤であるミナリスはこれを主成分としている。これらの薬剤の防火性能は他に比肩するものがないが、処理された材料表面に結晶を析出したり、耐久性に欠けるなどの欠点がある。

なお、リン酸以外の無機酸のアンモニウム塩は防火性能においてリン酸塩に劣るが、これらのうち臭化アンモニウムおよびスルファミン酸アンモニウム^{45~49)}は木材の注入型防火剤として単独で重用され、また硫酸アンモニウムは複合塩型無機防火剤および防煙剤として重要である。

防火薬剤による木材および木質材料の実際的な処理方法はいろいろ考えられるがその概要は拙著報告^{1, 5, 3, 5, 5)}にゆずる。

第4節 本研究の目的

無機酸のアンモニウム塩とその混合物が木材の防火剤として今日なお重要な位置を占める根拠は第1章で述べた防火剤の具備すべき条件の多くをみたしていることによる。

リン酸のアンモニウム塩に対し、これと同等またはそれ以上の防火性能を有する新たな防火剤の開発を試みる場合に、水に対する易溶性、無毒、安価などの長所を残すとともに耐水性、耐湿性、耐久性が劣り、材料表面に結晶が析出するという欠点を克服することが肝要である。その方法として、従来の水溶性無機塩たとえばリン酸水素二アンモニウムなどの含浸から一歩進んで、リンを直接化学的に結合させるリン酸エステルやTHPC^{30~32)}やAPO^{33~35)}のような有機リン化合物の利用も提案されている。この場合、THPCやAPOは悪臭や毒性をもち処理が容易でないこと、高価であることなどにより木材防火処理法として満足すべきものではない⁶⁰⁾。セルロースまたは木材に対するエステル化においてリン酸を導入する場合、エステル自身よりもアンモニウム、アミノ基などの窒素の導入が効果的である^{56, 57)}。この種の処理方法として尿素またはジシアングリアミドのような窒素塩基の共存下でリン酸とセルロースとのエステル化反応をはかる方法もあるが、耐水、耐湿性、および耐久性が劣ること、材料表面に結晶を析出することなど木材防火剤として十分でないところが多い。これに対してA. C. Nuessleらはグアニル尿素導入の有効性を指摘している^{58, 59)}。

本研究では、含窒素化合物たとえばグアニジン系窒素化合物やs-トリアジン類にメチロール基を導入することによって水に易溶性とすると同時に反応性をもたせ、これを防火上有効な酸の共存下で木材に含浸、吸着させた。ところでこのようなアミノ樹脂はメチレン結合またはメチレンエーテル結合によって縮合し、水に易溶性のアミン、アミドを難溶性または不溶性の樹脂となるので含浸の程度に限界があるとされているが、これは調製条件の問題であり、本研究は易溶性を保持し得る適当な条件を明らかにした。この場合、樹脂化は含浸後の処理材中でおこり、その結果として、防火性とあわせて耐久性、耐溶脱性能を付与することが可能となった。

なお、本縮合物はアミノ樹脂固有の性質を保持し、木材、セルロース繊維の防火剤としての利用はもとより、木材、木質材料、繊維および紙パルプの化学加工剤、接着剤、発泡性防火塗料および防火複合材料などとして広範な応用の可能性が考えられる。

文 献

- 1) 石原茂久, 材料, 18, 87 (1969)
- 2) 中田金市, 火災, 防災科学シリーズ, 共立出版 (1969)
- 3) 浜田稔ほか, 建築学大系 21, 建築防火論, 彰国社 (1970)
- 4) C. J. Halido, Flammability Handbook for Plastics, Technomic Publishing Co., Inc., (1969).
- 5) A. G. Gaydon, Flames, Their structure, Radiation and Temperature, 3rd ed. Chapman & Hall, (1970).
- 6) G. J. Minkoff, C.F.H. Tipper, Chemistry of Combustion Reaction, Butterworths, (1962).
- 7) D. B. Spalding, Some Fundamental of Combustion, Butterworths (1955).
- 8) F. A. Williams, Combustion Theory, Addison-Wesley Pub. Co., (1965)
- 9) 足田強, 秋田一雄, 燃焼概論, コロナ社 (1971)
- 10) 秋田一雄, 消防研究所報告, 9, 1 (1959)
- 11) 秋田一雄, 高分子, 22, 184 (1973)
- 12) W. J. Ollis, Building Materials, No. 1217 (1967).
- 13) G. S. Hall, R. G. Saunders, R. T. Allcorn, P. E. Jackman, M. W. Hickey and R. Fitt, Fire Performance of Timber, T R A D A A Literature Servey, Timber Research and Development Association, England, (1972).
- 14) K. Imaizumi Norsk Skogindustri, No. 4, 3 - 14, (1962), Norsk Treteknisk Institute Report No. 18 (1962).
- 15) Deutsche Gesellschaft für Holzforschung, Brandverhalten und Feuerschutz von Holz und Holzkonstruktionen, Ber. der Deutschen Gesellschaft für Holzforschung, Nr. 1 (1967).
- 16) H. E. Thompson, Forest Prod. J., 8 (4) 8 (1958).
- 17) H. Dorn und K. Egner, Holz als Roh-und Werkstoff., 25 308 (1967).
- 18) W. M. Haessler, NFPA Quarterly, July 93, (1962): 安藤直次郎, 材料, 14, 600 (1965).
- 19) J. E. Ramsbottom and A. W. Snode, Department of Scientific and Industrial Research (D. S. I. R.) (London, H. M. S. O.) 3rd Report, 2 (1947).
- 20) " , and " , D.S.I.R., 2nd Repot, 16 (1930).
- 21) J. R. Yockers, Advances in Chemistry Ser. 9, 21 (1959).
- 22) J. Wyld, B.P. 551 (1735).
- 23) J. L. Gay Lussac, Ann. Chim, Phys., 18, 211 (1821).
- 24) F. Versmann and A. Oppenheim, Brit. Assoc. Advancement Sci., Report, Trans. Sect. Meetings, 29, 86 (1859), B.P. 2077 (1859), J. Franklin Institute, 39, 354 (1860), J. prakt. Chem., 80,

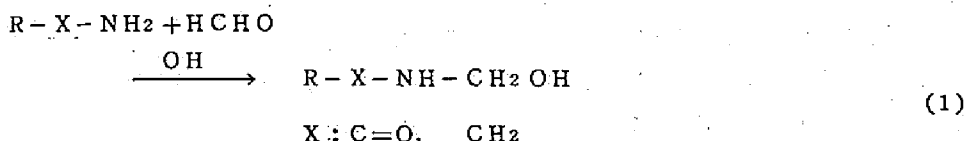
- 433 (1860).
- 25) Robin and Lenglen, Rev. Gen. Chim., 11 (Jan. 26, 1907).
 - 26) A. Kling and D. Florentin, Protection Against Fire by Fire-proofing Textiles and Wood, Genie civil 80 - 180 (1922).
 - 27) J. E. Ramsbottom and A. W. Snoad, D.S.I.R., 1st Report (1925).
 - 28) M. Leatherman, C.W.S. Major, Memorandum Report, T.D.M.R. No. 936, Army Service Force, Office, Chief, Chemical Warfare Service, Edgewood Arsenal, Md. (1944).
 - 29) J. D. Reid, Text. Res. J., 26, 136 (1956).
 - 30) J. G. Frick, Jr., J.W. Weaver and J.D. Reid, *ibid*, 25, 100 (1955).
 - 31) G. M. Gantz, Am. Dyest. Rept., 44, 550 (1955).
 - 32) W. A. Reeves and J.D. Guthrie, Ind. Eng. chem., 48, 64 (1956).
 - 33) W. A. Reeves, Am. Dyest. Rept., 43, 346 (1954).
 - 34) G. L. Drake Jr., L. H. Chance, J. V. Beninate and J.D. Guthrie, Am. Dyest. Rept., 51, 272 (1962).
 - 35) W. A. Reeves, G. L. Drake Jr., L.H. Chance and J. D. Guthrie, Text. Res. J., 27, 260 (1957).
 - 36) G. L. Drake Jr., J. V. Beninate and J. D. Guthrie, Am. Dyest. Rept., 50, 129 (1961).
 - 37) G. M. Hunt, T. R. Truax and C. A. Harrison, Proc. Am Wood Preservers Assoc., 1930, 130., 1931, 104., 1932, 71.
 - 38) T. R. Truax, C. A. Harrison, R. H. Beachler, Proc. Am. Wood Preservers Assoc., 1933, 107., 1935, 231.
 - 39) N. A. Richardson, J. Soc. Chem. Ind., 56, 202 (1937).
 - 40) R. H. Mann et al, Proc. Am. Wood Preservers Assoc., 1944, 261.
 - 41) B. L. Browning ed., The Chemistry of Wood, Wiley-Interscience (1963), Methods of Wood Chemistry (1967).
 - 42) J. W. Lyons, The Chemistry & Uses of Fire Retardants, Wiley-Interscience (1970).
 - 43) M. W. Ranney, Fire Retardant Building Products and Coatings, Noyes Data Corp., (1970).
 - 44) V. M. Bhatnagar, Fire Retardant Formulations Handbook, Technomic Publishing Co., Inc. (1972).
 - 45) Standards for Fire-Retardant Formulation, P10-58, Am. Wood Preservers Assn., 1958.
 - 46) A. Eichengrün, Z. Angew. Chem., 42, 214 (1929).
 - 47) 阿部寛, 工業材料, 16 (13), 15 (1969)
 - 48) 農林省林業試験場, 木材工業ハンドブック, 丸善 (1973) p. 826.
 - 49) 阿部寛ほか, 合板工業, No. 31, 1 (1956), No. 35, 15 (1964)
 - 50) M. E. Cupery. Ind. Eng. Chem., 30, 627 (1938).
 - 51) H. W. Eickner, J. Materials, 1, 625 (1966).
 - 52) F. L. Browne, F P L Report 2136, Forest Products Laboratory, 1958.
 - 53) F. Shofizadeh, Advance in Carbohydrate chem., 23, 419 (1968).

- 54) 石原茂久, 材料, 14, 622 (1965)
- 55) 石原茂久, 満久崇磨, 木材研究, No. 34, 156 (1965), No. 37, 16 (1966)
- 56) 石原茂久, 接着, 14, (1), 21 (1970)
- 57) A. C. Nuessle, F. M. Ford, W. P. Hall and, A. L. Lippert, Text. Res. J., 26, 32 (1956).
- 58) A. C. Nuessle, J. Soc. Dyers Colourists, 64, 342 (1948).
- 59) I. S. Goldstein and W. A. Dreher, U S P, 2,917,408 (1959).
- 60) I. S. Goldstein and W. A. Dreher, Forest Prod. J. 11, 235 (1961).
- 61) S. C. Juneja, Forest Prod. J., 22 (6) (1972).

第3章 酸・M F A Cの調製とその性質*

第1節 緒 言

アミン類ならびにアミド類はホルムアルデヒドと反応し、反応の初期付加縮合生成物であるメチロール化合物はその縮合により樹脂状物質を生成する。樹脂生成の各段階は触媒により影響をうけ、一般則としてメチロール化反応の速度はpH値が高くなるに従って増大する。



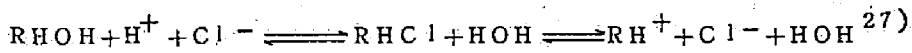
メラミンは尿素と同じアミノ化合物の範疇に入り、同じように-NH₂を有しているが、その-NH₂は同じ性質ではなく、メチロール化に対しては尿素の方がより低い活性化エネルギー(13 kcal/mol)¹⁵⁾であるにもかかわらず同一アミノ基に2個のメチロール基の付加は難しい。一方、メラミンのメチロール化の活性化エネルギーは23 kcal/mol¹⁵⁾であるが、同一アミノ基に容易に2個のメチロール基を付加する。これらの機構についてはDe Jongの詳しい検討がある。このメチロール化の後、メチレン化またはジメチレンエーテル化反応すなわち、縮合反応が進み、次第に分子量の高い、複雑な分子に生長し、ついには不溶不融性の樹脂となる。

尿素のメチロール化はアルカリ条件下で急速に進行し、pH値の低い条件ではメチロール化尿素の縮重合反応のほうがメチロール化反応より非常に速くなるが、メチロールメラミンの縮合反応はメチロール化の最も速いpH10(ガラス電極)付近が最も遅く、これより酸性側になるにつれてメチレン化が速くなり、HClの併存する系ではpH4.5付近で最大を示すといわれている^{16), 18, 21, 22)}。このような両者の縮合過程の相違は両者の塩基性の差によるもの¹⁸⁾とされている。

メチロールメラミンの縮合反応には、メチレン橋の生成やメチレンエーテル結合のほか未だ明らかにされていない核間結合がある²³⁾が、これらの反応の初期には親水性で水と如何なる割合にでも混合溶解して透明な樹脂液を得る。しかしながら、高濃度水溶液では比較的短時間でゲル化し、また低濃度溶液は時間の経過にともない粘度が上昇し、次第に疎水性となり、この段階である量以上の水を加えると白濁を生ずるようになる。この事実は古くから知られており²⁴⁾、白濁点と縮合率の関係も中性域では明らかにされており²²⁾、粘度上昇や白濁化は縮合物の反応状態の指標として利用されたり、可使時間などの処理条件の決定に用いられている²⁶⁾。

また、メラミンおよびそのメチロール誘導体は弱塩基性を示し、この塩基性にもとづく縮合物を生成する。例えば、トリメチロールメラミンは水に溶解して弱塩基性を示し、電気滴定および紫外線吸収スペクトルからその塩基度は大約ピリジンのそれに対応し²⁰⁾、この溶液に等モルの酸が添加されると完全に解離した塩が生成する²⁷⁾。

* 石原茂久、満久崇磨、木材研究、第42号、p13~39(1967)



ここにRはトリメチロールメラミン

(2)

アミン類ならびにアミド類とホルムアルデヒドの初期付加・縮合反応生成物であるメチロール誘導体は紙パルプ製品、繊維材料および木材の樹脂加工剤として重要である。とくに、これらが反応初期の段階において水溶性であることは注入含浸処理による木材の化学加工にとってきわめて重要な利点であり、また処理されたモノマーもしくはプレポリマーはその縮合反応によって不溶不融の三次元構造をもつ樹脂となるほか木材内において架橋結合を生じ、強度の向上、寸法安定性、耐水、耐湿性、耐候性等の材質の向上ができる。さらにリンの防火作用との間に顕著な相乗作用をもつ窒素を高い比率で含有していることは防火加工の上でも重要で、これに加えて上に述べた理由によりとくにホスホナート基とトリアジン環をもつ化合物のメチロール誘導体は耐久性難燃作用を有し、防火剤の基剤としてきわめて重要である。

このような見地からメラミン・ホルムアルデヒドと防火作用が顕著される無機酸と初期付加縮合反応生成物との反応を試みたところ常温～80℃において安定した低粘度の無色透明な樹脂液を得ることができ、酸の種類によってはすぐれた防火性能を示すことがわかった。しかしながらこの樹脂液はメラミン・ホルムアルデヒド縮合反応生成物の水溶液固有の白濁現象を生じ、急激なゲル化を招くことがあり、そのため木材の注入処理剤としての適性を欠くようになる。そこで本章ではメラミンに対するホルムアルデヒド比、酸の種類およびメラミンに対するそのモル比等を検討し、最も安定な溶液を得る組成比を決定するとともに得られた樹脂液およびプレポリマーの性質を検討した。

第2節 実 験

2・1 試料

ホルムアルデヒドは市販特級試薬のホルマリンで、ホルムアルデヒド37.0%の水溶液を用いた。メラミンは日本工業規格JIS K 1531に合格する市販メラミンI号で、純度99.5%以上のものを純水にて3回再結晶したものである。

無機酸は以下に示すもので、いずれも市販特級試薬を用いた。

正リン酸	:	85.0%	H ₃ PO ₄
硫酸	:	96.0%	H ₂ SO ₄
塩酸	:	35.0%	HCl
臭化水素酸	:	47.0%	HBr
ホウ酸	:		H ₃ BO ₃
スルファミン酸	:		H ₂ NSO ₂ OH
ギ酸	:	85%	HCOOH
酢酸	:	99～100%	CH ₃ COOH

その他メラミンとホルムアルデヒド初期付加・縮合反応生成物の合成条件を調整するために用いた水酸化ナトリウムは市販特級試薬である。また比較のために用いた市販のメチロールメラミンは分析の結果トリメチロールメラミンに近い組成を有し、表3-1に示す窒素とホルムアルデヒドを含んだもので、その溶解度は水に対して80%以上(20℃)である。本付加・縮合物の水溶液はトリメチロールメラミンが30%未満で無色透明、それ以上の濃度では濃度の上昇とともに白色味を帯びたオパール色を増し粘度の上昇が認められた。

2・2 調製方法

メラミン(Mと略記する)1モルに対しホルマリンをホルムアルデヒド(Fと略記する)として1~6モルの割合で加え、さらに生成するメチロールメラミンが所定の濃度(実験目的によって10~50%メチロールメラミン水溶液とした)になるように純水を添加した(以下このモル比をM1F、M2F、~M6Fなどと略記する)。M1Fでは30%メチロールメラミンの場合、Mがホルマリンに完全に溶解しないので、さらに水を添加して反応させ、これをエバポレーター(85℃、25 mmHg)で所定の濃度となるように調製した。

反応は還流コンデンサをつけた三つロセパラブルフラスコ中で85℃に加熱、かくはんして行った。

Mは反応開始後約10分間で完全に溶解するがさらに10分間反応を継続した。反応中溶液のpH値は0.1N NaOHによって常に8.0となるように調整した。

酸の添加は以下の2つの方法によった。すなわち、

1. 上述のメチロールメラミン水溶液をメタノール・ドライアイスにより急冷した後所定のモル数の酸をかくはんしながら添加する方法。

2. 上記反応中、反応開始後20分に酸を加えてさらに10分間反応を維持する方法。

(1)および(2)で調製して得られた両者の縮合反応生成物の性質の間にとくに相違する点は認められなかった。本研究は主として(1)によったが溶解度の低い H_3BO_3 を含む系は水溶液を45℃に保った。

このようにして得られるメラミン・ホルムアルデヒド初期付加・縮合物(以下、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ のようにMF付加・縮合物に添加した酸の分子式を付した付加縮合物MFAC記号で略記する)は水に易溶性でメチロールメラミンが70%(M1Fで約30%)前後までの水溶液は無色透明であって、後述するようにMに対する酸のモル比およびpH値が適切であれば長時間安定した状態を保つ。縮合物水溶液の上述の条件が適正でない場合、短時間のうちに縮合物水溶液はゲル化もしくは白濁を生じて処理が困難となる。

2・3 メチロールメラミンおよび酸・MFAC中の結合ホルムアルデヒドの定量。

2・3・1 メチロールメラミン中の結合ホルムアルデヒドの定量。

メチロールメラミン中の結合ホルムアルデヒドを定量するために、メチロールメラミンは酸を添加する直前のものを試料とした。すなわち、酸添加直前にMFACをとり出して3~4倍の冷メタノール中にかくはんしながら投入し、析出する結晶を時間を区切って濾別し、メタノールでF臭の消えるまで洗浄、ついでエーテルで洗浄後、20℃、 3×10^{-2} mmHgで真空乾燥して試料とした。分析には結晶析出時間2時間のものを用いた。MIFは結晶を析出しないので反応終了後、減圧濃縮し、反応前の1/10の液量となつてから24時間静置して析出した結晶を上記のように洗浄、真空乾燥して試料とした。なお、結晶析出時間とメチロールメラミン中の結合Fの²⁾関係は小枝によって詳しい報告がなされている。

試料の分析は以下に示す方法によって行った。

試料は温度80℃に調整されたアブデルハルデン乾燥器を用い、 $3 \sim 5 \times 10^{-2}$ mmHgの減圧下で恒量に対するまで(20時間)乾燥した無水物重量を基準にして分析した。

窒素：デュマ改良法(Standard micro Dumas Method^{3,4)})により、京都大学有機微量元素分析総合研究施設において行った。

結合F：ヨウ素法により未反応Fとメチロール化Fの量との和を求め、さらに亜硫酸ナトリウム^{5,6)}法で遊離のFを求め、ヨウ素法との差をメチロール基として結合Fの量とした。また、これによる値と全添加Fとの差をメチレン結合しているFの量としたが、実際に分析した結果は試料のメチロールメラミン(結晶析出時間2時間までを濾別したもの)の結晶中にはメチレン結合がほとんどないことが認められた。本分析におけるヨウ素法は35℃の湯浴中で試料を温め振とうしながら完全に溶解させる方法をとった。¹¹⁾その詳細は別に報告した。^{6,4)}なお、この湯浴溶解法と室温に15分間静置したものと比較した結果、分析値に差異が認められなかった。^{6,4)}各試料の窒素およびFの含有率を示すと表3・1のようになる。表3・2は各メチロールメラミンの組成比¹¹⁾を示す。

2・3・2 酸・MFACの結合ホルムアルデヒドの定量。

メチロールメラミンに酸を添加した後の結合Fを定量するためにメチロールメラミン：M2F、M3F、M6FおよびM8Fの15%水溶液を調製し、これを50℃の温度に保ち、酸をかくはんしながら添加した。本実験において添加した酸は塩酸、臭化水素酸、リン酸である。酸の添加はM1モルに対して酸1モルとした。また広い範囲で安定した縮合物水溶液を与えるHClを用い、 $[HCl]/[M]$ のモル比が0.5、1.0、2.0における結合Fの量を検討した。試料の採取は初めの1時間は15分毎におこない、その後は1時間毎に採取し、反応は8時間継続させた。

2・4 pH値および粘度の測定

酸・MFAC水溶液のpH値はガラス電極pHメータ(日立-堀場 F-5形およびM-4形pHメータ)で測定した。

同上MFAC水溶液の粘度はCannon-Fenske粘度計を用い、¹⁴⁾常法により恒温水槽中にて測

表3・1 メチロールメラミン結晶の分析値

メチロールメラミン	N (%)	CH ₂ O (%)
M1 F	6 2.7 7	6.5 9
M2 F	4 0.8 8	3 5.4 4
M3 F	3 9.0 4	4 0.7 9
M4 F	3 4.6 5	4 2.8 1
M6 F	2 7.9 5	5 5.6 0
M8 F	2 7.8 8	5 8.1 6
M3 F (TMM)*	4 1.5 3	3 3.8 3

* 市販トリメチロールメラミン

表3・2 メラミンおよびそのメチロール誘導体成分理論値¹¹⁾

メラミン・メチロールメラミン	N (%)	CH ₂ O (%)
メラミン	6 6.6	
モノメチロールメラミン	5 3.8	1 9.2
ジメチロールメラミン	4 5.2	3 2.8
トリメチロールメラミン	3 8.9	4 1.7
テトラメチロールメラミン	3 4.1	4 8.8
ペンタメチロールメラミン	3 0.4	5 4.4
ヘキサメチロールメラミン	2 7.4	5 8.8

定した。粘度計はASTMD-445、D-2515およびJISK-2807に準拠したもので（柴田化学器械工業㈱製）、粘度計番号№25（0.5～1.6 cSt）から№500（1600～8000 cSt）の範囲の11本を用い、予備実験において適正測定範囲にあるものを数本選んで組合せた。なお水溶液が白濁を生じたときはこの時間をゲル化時間とした。粘度測定温度は3.0±0.05℃であった。

2・5 赤外吸収スペクトル

第8章で述べる方法によった。試料は2・2で調製した酸・MFAC水溶液をエバポレータ（8

0℃、2.5 mmHg) で減圧濃縮して乾燥した後、アブデルハルデン乾燥器にて48時間真空乾燥(80℃、 $3 \sim 5 \times 10^{-2}$ mmHg)したものを用いた。

第3節 結果と考察

3・1 酸・MFAC水溶液の外観の時間的变化

Mのメチロール誘導体の縮合反応速度をコントロールするひとつの因子はこの系の水素イオン濃度である。従ってMのメチロール誘導体の縮合反応は添加する酸の種類および量によって大きな影響をうける。

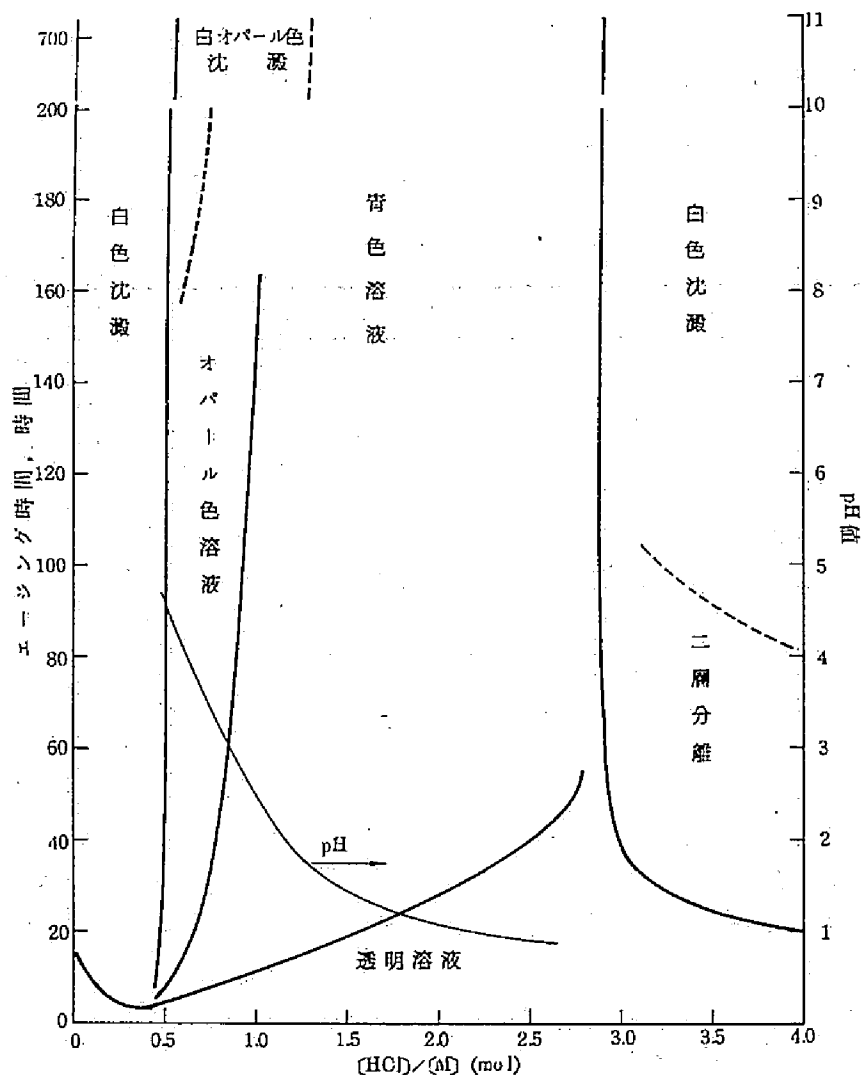


図3-1. $[HCl]/[M]$ と10% HCl-MFAC水溶液の状態(20℃)の関係
点線部分は明確に区分できないことを示す。

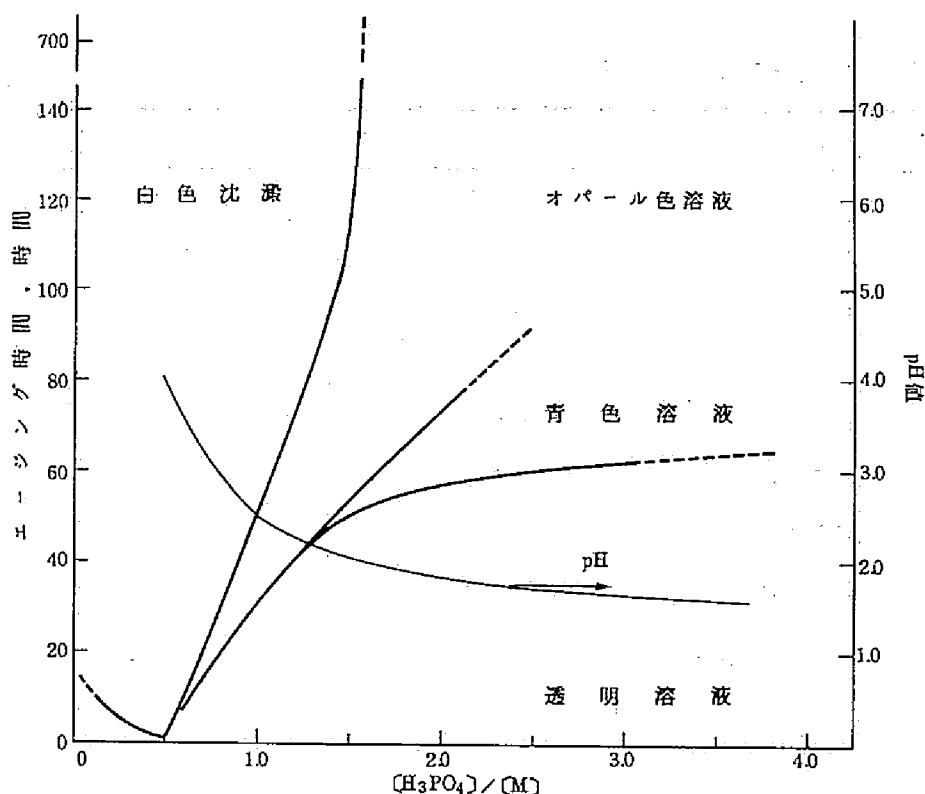


図3-2. $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}]$ と10% $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 水溶液の状態(20°C)の関係

$[\text{酸}]/[\text{M}]$ の相違による $\text{HCl} \cdot \text{MFAC}$ および $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の10%水溶液の状態の変化を図3・1および3・2に示す。 $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ の水溶液は $\text{HCl} \cdot \text{MFAC}$ のそれとはほぼ同様な変化を示したが、 $\text{HCl} \cdot \text{MFAC}$ が白色無定形の粉末であるのに対し、 $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ もまた粉末であるが色は白桃色～白橙色であった。また $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MFAC}$ の水溶液は不安定で、その最も安定した $[\text{H}_3\text{BO}_3]/[\text{M}] = 0.7$ の組成をもつ MFAC の10%水溶液は反応開始後約2時間で白濁を生じた。

無機酸・ MFAC 水溶液の白濁に至る時間は酸の種類によって異なるが、 $[\text{F}]/[\text{M}] = 3.0$ の組成をもつ MFAC 水溶液に代表的な酸を添加したときの適正 $[\text{酸}]/[\text{M}]$ および適正pH値を示すと表3・3²⁹⁾のようになる。ここに適正 $[\text{酸}]/[\text{M}]$ およびpH値とは MFAC 水溶液が一定の時間著しい粘度上昇、白濁またはゲル化を生ずることなく安定した状態を保つことをいう。酸・ MFAC の水溶液濃度5～30%範囲では白濁またはゲル化に至る時間は反応開始後、 $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MFAC}$ の2時間を除き他の無機酸は通常300時間以上であった。またギ酸、酢酸のような有機酸と MFAC の適正 $[\text{酸}]/[\text{M}]$ をも同表に示したが、pH値が3.0以下であれば H_3PO_4 、 HCl に匹敵する安定した水溶液が得られた。^{64,65)}

* $[\text{酸}]/[\text{M}]$ のモル比を略記した。以下モル比のことを $()/()$ で示す。

表 3・3 酸・MFAC の適正〔酸〕／〔M〕および適正 pH 値^{64,65)}

酸の種類	〔酸〕／〔M〕	pH 値 (20℃)*
H ₃ PO ₄	1.5～3.5+	1.5 以下
H ₂ SO ₄	0.5～1.0	2.5 以下
HCl	0.7～2.0	2.0 以下
HBr	0.7～2.0	〃
H ₃ BO ₃ **	0.5～0.7	4.0
H ₂ NSO ₂ OH	3.0	0.5
HCOOH	1.6～2.5+	3.0 以下
CH ₃ COOH	1.5～3.0+	〃

* 17.8% M3F 縮合物

** 45℃で調製した

適正〔酸〕／〔M〕の pH 値は酸の種類によって異なり、しかも同一 pH 値であっても酸の種類が異れば同一性状の水溶液は得られない。

3・2 酸・MFAC 水溶液粘度および pH 値の時間的变化

図 3・3 および 3・4 に〔HCl〕／〔M〕および〔H₃PO₄〕／〔M〕が 0.5、1.0、2.0 の組成をもつ酸・MFAC の 10% 水溶液を 30℃ でエージングしたときの粘度変化を示す。この粘度—時間曲線は酸の種類および〔酸〕／〔M〕が同一であればほぼ同様なパターンを示す。図によればエージング時間が長くなるに従って粘度は徐々に増し、〔酸〕／〔M〕に応じた時間を経過すると粘度は急激に増加してゲル化し縮合反応の急な進行が認められる。また図 3・3 に〔HCl〕／〔M〕が 1.0 の組成をもつ HCl・MFAC の 10% 水溶液を 60℃ でエージングしたときの粘度変化を示した。これによると、60℃ における HCl・MFAC 水溶液の粘度が急に上昇する時間は 30℃ のその 1/2 以下となり、系の温度上昇に伴う縮合反応の加速の傾向が示された。

図 3・5 に〔HCl〕／〔M〕が 0.5、1.0 および 2.0 の組成をもつ HCl・MFAC の 10% 水溶液をエージングしたとき (30℃) の pH 値の変化を示す。エージングによって粘度が徐々に増加するに伴い、溶液の pH 値は時間の経過に伴いわずかに低下する。J. K. Dixon²⁰⁾らはメチロール化またはメチレン化の増加に伴って塩基性は直線的に減少することを示しているが、本研究の結果はこれとよい一致を示している。モノマーの (2) 式に対応するプレポリマーまたはポリ

マーのそれは次式で示される。

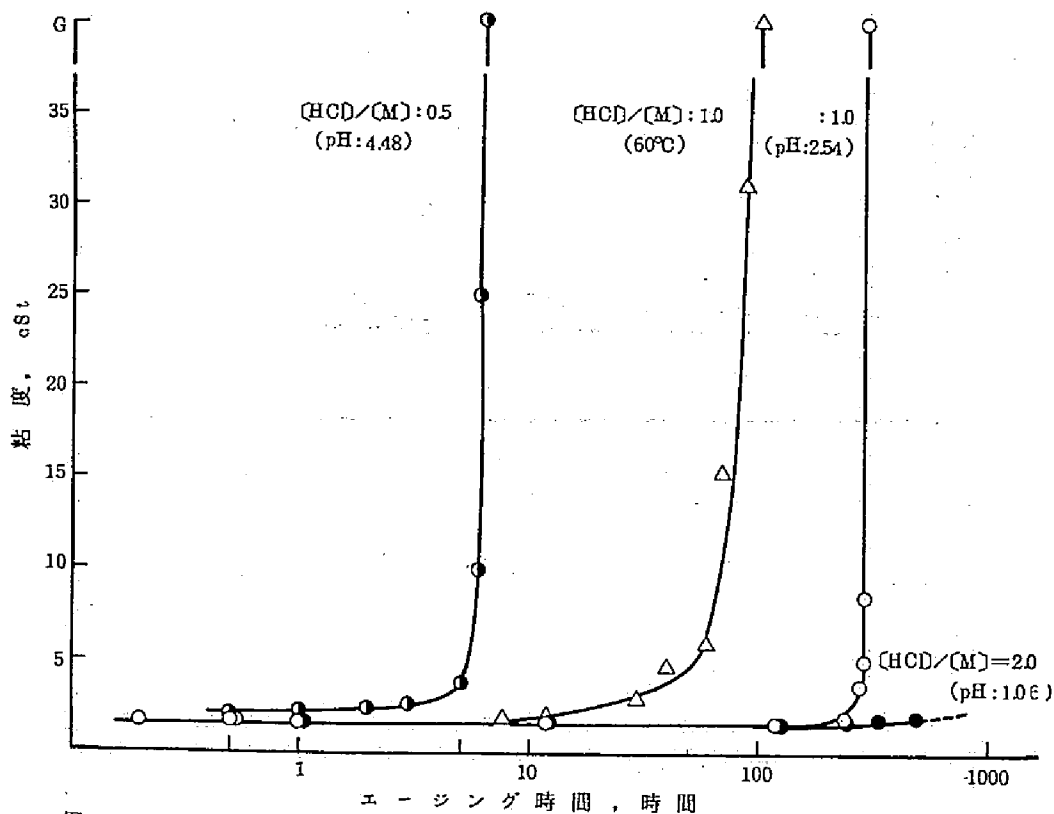
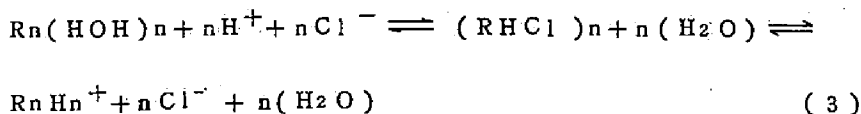


図 3-3. 10% HCl-MFAC 水溶液の粘度とエージング時間の関係 (30°C)

上述の pH 値の低下は、縮合の進行にともない水溶液中において (RHC1)_n の解離が十分でないことによるものと考えられる。^{27,28)}

このように無機酸と MFAC の反応は M に対する無機酸のモル比によってコントロールすることができ、一定濃度の HCl、H₃PO₄ を含む系では M に対する酸のモル比が高いものほど白濁またはゲル化に至る時間は長い。ホウ酸を除く無機酸では一般に同様な傾向が認められ、本縮合物水溶液を木材の注入型防火剤として用いる場合は長時間にわたって粘度変化のない高 [酸] / [M] の MFAC が処理加工上有利であることが示された。

また、HCl・MFAC ([HCl] / [M] = 1.0) および H₃PO₄・MFAC ([H₃PO₄]

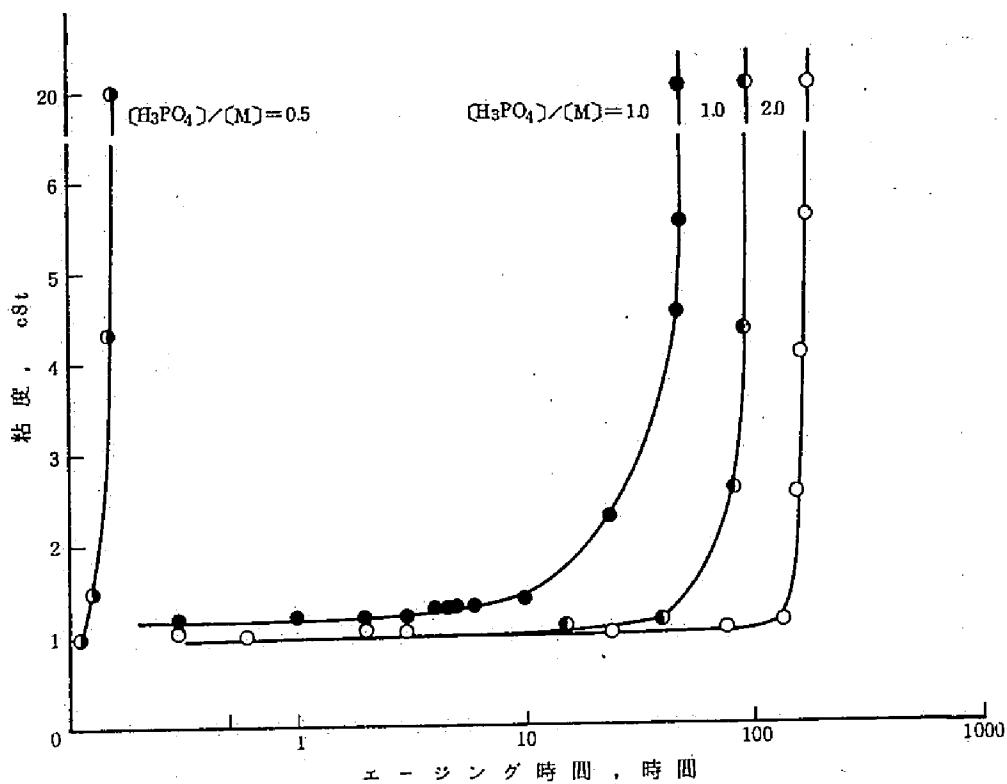


図3-4. 10% H_3PO_4 -MFAC水溶液の粘度とエージング時間の関係

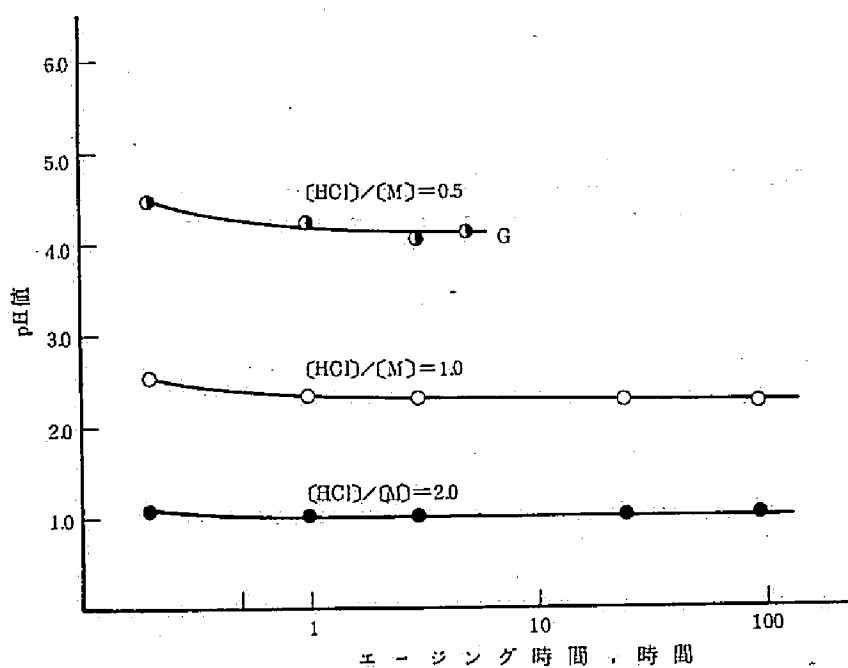


図3-5. 10% HCl -MFAC水溶液のpH値とエージング時間の関係 (温度 30°C)
G: 白濁開始時間

／ $(M) = 2.0$) の水溶液濃度とゲル化または白濁時間の関係を図 3・6 に示した。これによると溶液の濃度が増すに従って、そのゲル化時間は短縮され、縮合反応が急となっていることを示している。両 MFAC の水溶液濃度が 2.0 % をこえた場合の可使時間は 2.4 時間前後であるのに対し、1.2.5 % の $HCl \cdot MFA C$ 水溶液のそれは約 200 時間で、低濃度処理で十分な防火効果が得られるのであれば、低濃度水溶液は長時間安定で木材の注入型防火剤として有利であることが示された。

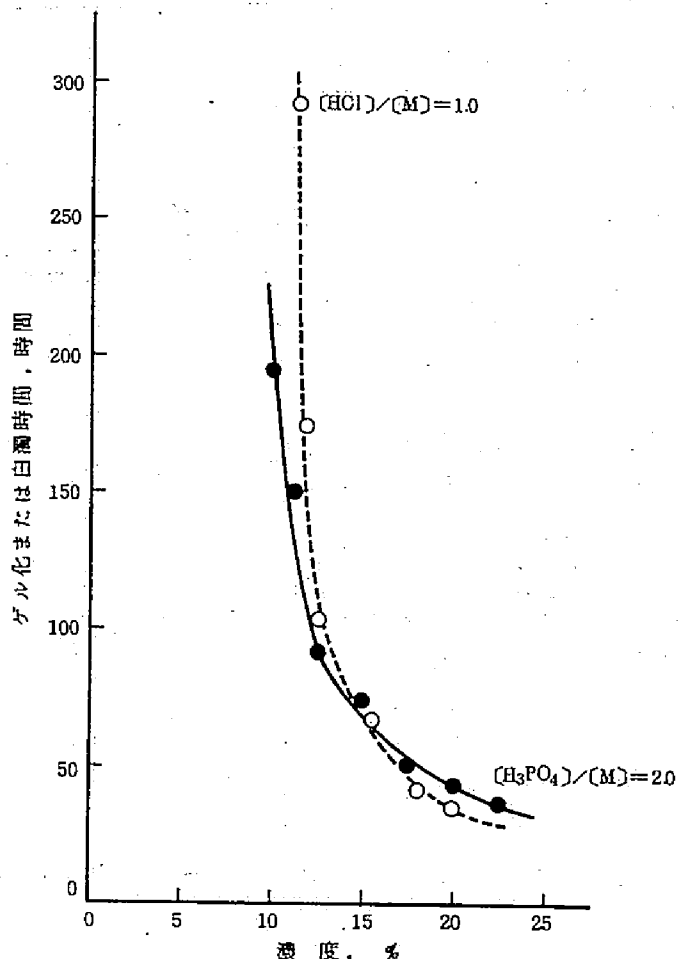


図 3-6. MFAC 水溶液濃度と白濁またはゲル化時間の関係

3・3 MFAC に対する酸の添加とメチロールメラミン中の結合ホルムアルデヒドの関係

メチロールメラミンとメチロール尿素はともにアミノ化合物であるが、尿素と F との反応ではメチロール化とともに強酸性下で容易にメチレン化する^{30,31)}のに対し、M のメチロール基は強酸性下において相当の期間安定を保つ。この安定性を検討するために、酸の添加とメラミン残基に対する結合 F 比、メチロール基比およびメチレン基比の関係を追跡した。ここでは広い pH 範囲にわたって安定した系を与える HCl と防火作用の最もすぐれている H_3PO_4 について検討した。

3・3・1 $(HCl) / (M)$ の変化にともなう MFAC の結合 F 比、メチロール基比およびメチレン基比について。

M2F、M3F、M6F および M8F の MFAC に対し $(HCl) / (M)$ が 0.5、1.0 および 2.0 となるように HCl を添加したときのメラミン残基に対する結合 F、メチロール基およびメチ

レン基の変化を図3・7、3・8および3・9に示した。(M8Fの組成はM6Fのそれとほぼ同一であるので図示を省略した)。メラミン残基に対する結合F比、メチロール基比およびメチレン基比はすべてモル比で示し、以下〔結合F〕/〔M〕、〔M1F〕/〔M〕および〔MnF〕/〔M〕と略記する。図3・7～9中の数字は〔HCl〕/〔M〕を示す。

MFAcのメチロール基は酸の存在下で分解によるFの遊離とメチレン結合の生成によって減少することが知られており、高橋らはメチレン化メチロールメラミン樹脂生成の際、メチレン結合が反応時間とともに増し、メチレン結合の生成速度は酸触媒量に比例する³²⁾と報告している。

図3・7はM2F・MFAcにHClを添加したときの〔M1F〕/〔M〕および〔MnF〕/〔M〕と時間の関係を示した。これによるとM2FMFAcにおける〔M1F〕/〔M〕の低下および〔MnF〕/〔M〕の増加は〔HCl〕/〔M〕=0.5の時に最も大きく、1.0、2.0の順となり高橋らの結果とは³²⁾相異なる傾向を示した。本研究の結果は、本研究に前後して佐藤によって^{18,34)}おこなわれたpH値8～1の酸性域(HClの存在下)におけるMとFの付加・縮合反応に関する結果とよい一致を示した。すなわち、〔HCl〕/〔M〕=0.5の時に〔M1F〕/〔M〕の最小値があり、また縮合反応の初期ではこの最小値が〔HCl〕/〔M〕の値の低い方にシフトされることを示したが(図3・10～¹⁸⁾、本研究においても〔HCl〕/〔M〕=0.5の〔M1F〕/〔M〕の減少が最も大きい。なお佐藤はメチロールメラミンの溶媒としてDMSOが最もすぐれていると報告しているが、本研究ではDMSOを用いなかったため〔HCl〕/〔M〕<0.5の系で

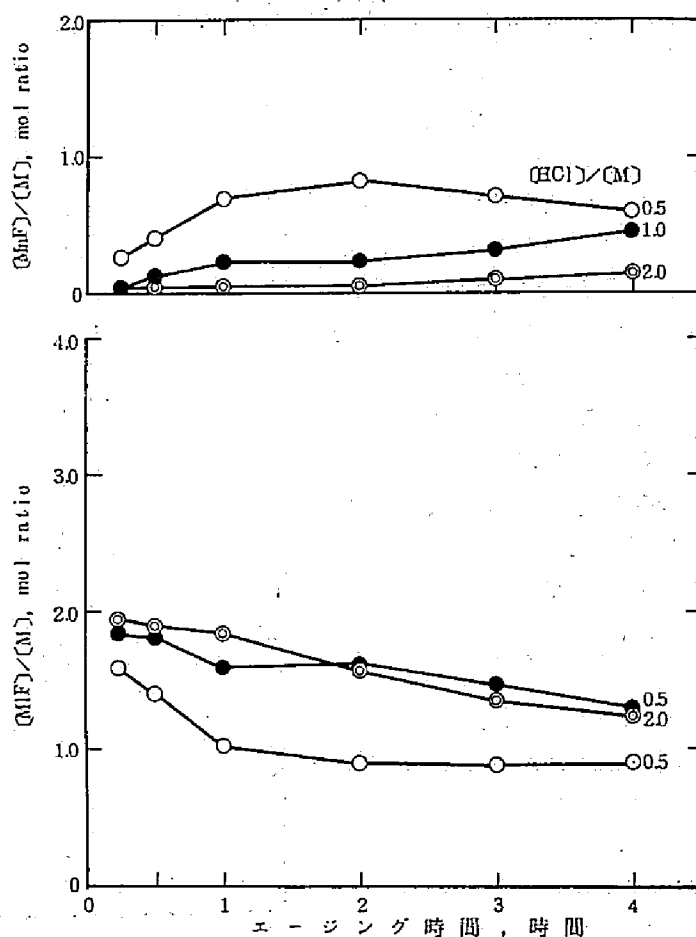


図3-7. HCl・M2FACの〔M1F〕/〔M〕および〔MnF〕/〔M〕とエージング時間の関係(15%水溶液, 50°C)

は白濁を生じて分析不能となった。この傾向はM3 FMFAC (図3・8)においてもほぼ同様であって、縮合反応初期におけるM2 FMFACおよびM3 Fのそのメチロール基の減少とメチレン基の増加は $[HCl]/[M] > 1.0$ の強酸性下 (pH値2~1) より $[HCl]/[M] \leq 0.5$ の弱酸性下 (pH値3~7) が著しい。この結果は、「メチレン結合の生成速度は酸触媒の量に比例する」という上述の高橋の結果と異なるが、高橋の実験は HCl の添加量が少なく $0.12 \leq [HCl]/[M] \leq 0.46$ の結果に基づくもので、ピーク値の得られる $[HCl]/[M] = 0.5$ に至る HCl の添加がなかったためと考えられる。

またM6 FMFACの

$[M1F]/[M]$ の低下は $[HCl]/[M] = 0.5$ で最も著しく、M2 F、M3 FMFACと類似した傾向を示すが、 $[MnF]/[M]$ の増加にくらべて $[M1F]/[M]$ の低下は数倍にもおよぶ点異なる。このことから高メチロールメラミン (M6 F) のメチロール基は、酸の存在下では不安定で、結合Fのうちかなりの比率のFを遊離するものと推定される。この傾向は他の酸を含むMFACにおいても同様に認められた。

3・3・2 酸・MFACの $[F]/[M]$ と $[結合F]/[M]$ の関係

MFACの $[結合F]/[M]$ を $[M1F]/[M]$ と $[MnF]/[M]$ の和と仮定し、図3・7~9に示されるM2 F~M6 FMFACのそれに注目すると、エージングの時間経過にともな

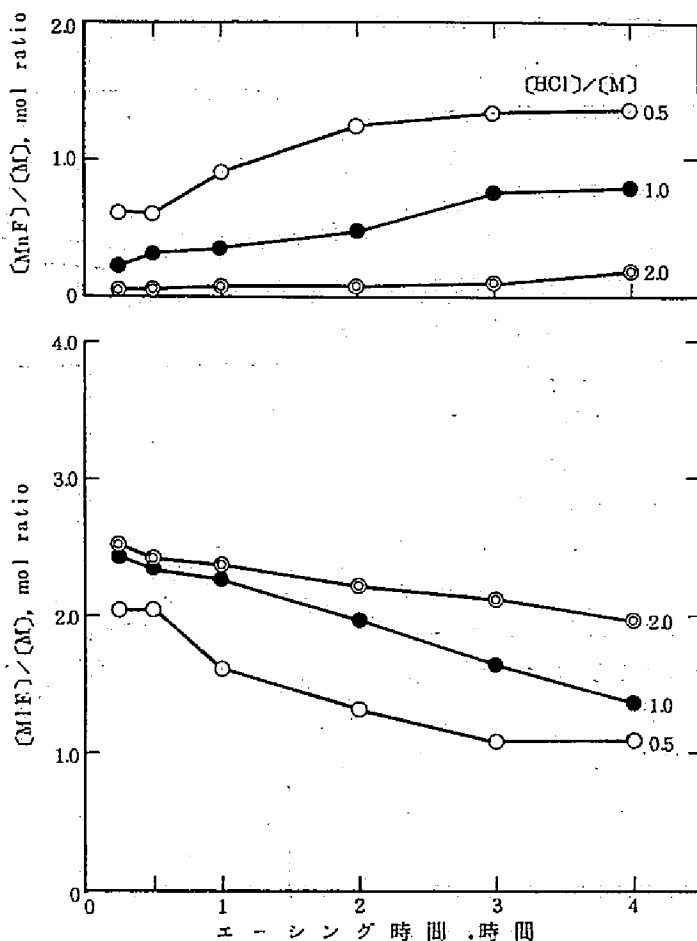


図3・8. $HCl \cdot M3FAC$ の $[M1F]/[M]$ および $[MnF]/[M]$ とエージング時間の関係 (15%水溶液, $50^\circ C$)

い、その値は一定の範囲に収斂する傾向が認められる。こゝでは、 HCl 、 HBr 、および H_3PO_4 のそれぞれを含む M3 FMFAC および M6 FMFAC のエイジングとともに $(\text{結合F}) / (\text{M})$ の変化を検討した。

M3 FMFAC の $(\text{結合F}) / (\text{M})$ および M6 FMFAC のそれとエイジング時間の関係を図3・13に示す。これによると酸を含む M3 FMFAC の $(\text{結合F}) / (\text{M})$ および M6 FMFAC のそれはエイジングとともに2.18~2.30の限定された範囲に収斂する。この事実は、酸の添加によって、 M3 FMFAC および M6 FMFAC のもつメチロール基のうち $(\text{結合F}) / (\text{M}) = 2.18 \sim 2.30$ を越えるそれはFとして遊離していることを示し、エイジング5~6時間以降の酸・ M6 FMFAC

Cの縮合反応は M3 FMFAC のそれとほぼ同じで、こゝに生成される M3 F の MFAC と M6 FMFAC はほぼ同一であると推定できる。

また表3・3に示す適正 $(\text{酸}) / (\text{M})$ の範囲内では酸の種類を問わず酸・ MFAC の $(\text{結合F}) / (\text{M})$ は2.18~2.30に収斂し、酸・ MFAC の反応は上述した $\text{HCl} \cdot \text{MFAC}$ のそれとほぼ同じ過程をたどり、最終的にはほぼ同一の縮合物となるものと推定できる。

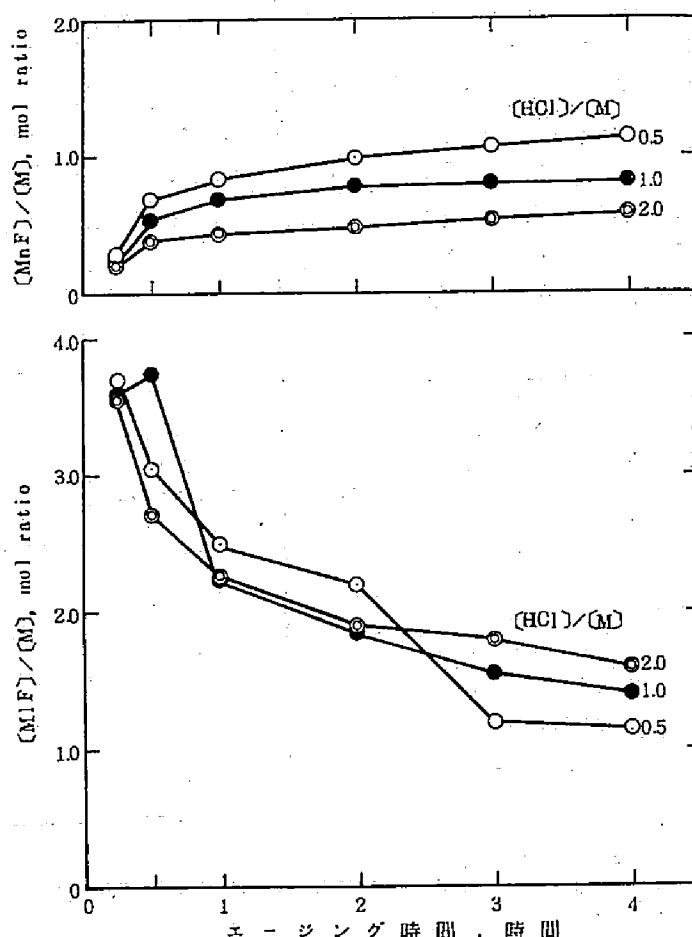


図3-9. $\text{HCl} \cdot \text{M6FAC}$ の $(\text{M1F}) / (\text{M})$ および $(\text{MnF}) / (\text{M})$ とエイジング時間の関係 (15%水溶液, 50°C)

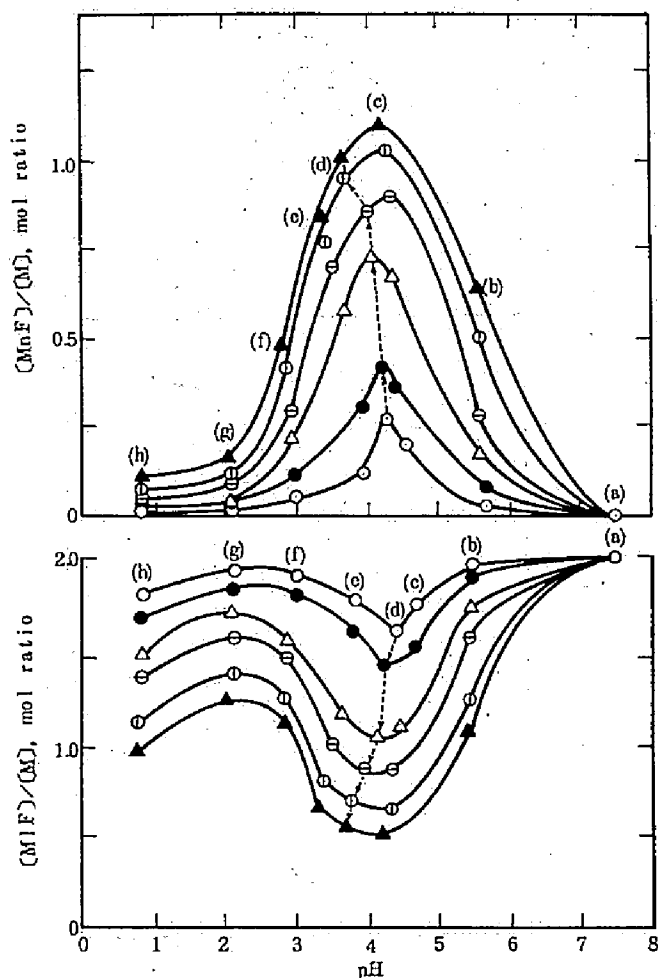


図 3・10. DMSO-水系における pH 値を M198FAC の
 $[M1F]/[M]$ および $[MnF]/[M]$ の関係 (50°C)¹⁸⁾
 -○-: 0.25 -●-: 0.5 -△-: 1.0 -⊖-: 1.5
 -⊕-: 2.5 -▲-: 3.5 reaction time(hr)
 (a): 0 (b): 0.10 (c): 0.40 (d): 0.50
 (e): 0.70 (f): 1.00 (g): 1.80 (h): 11.00
 $[HCl]/[M198F]$ (mol ratio)

3・4 無機酸と MFAC との反応初期における付加・縮合機構

塩酸存在下、水-DMSO 系の M と F の反応における pH 値と反応速度の関係は佐藤によ^{39,40)}って詳細に検討された。これは酸触媒下のセミカルバジドとアルデヒドまたはケトンとの反応によるセミカルバゾンの生成反応のそれとを合わせて類似しており、しかも両反応ともに C-N 結合を生

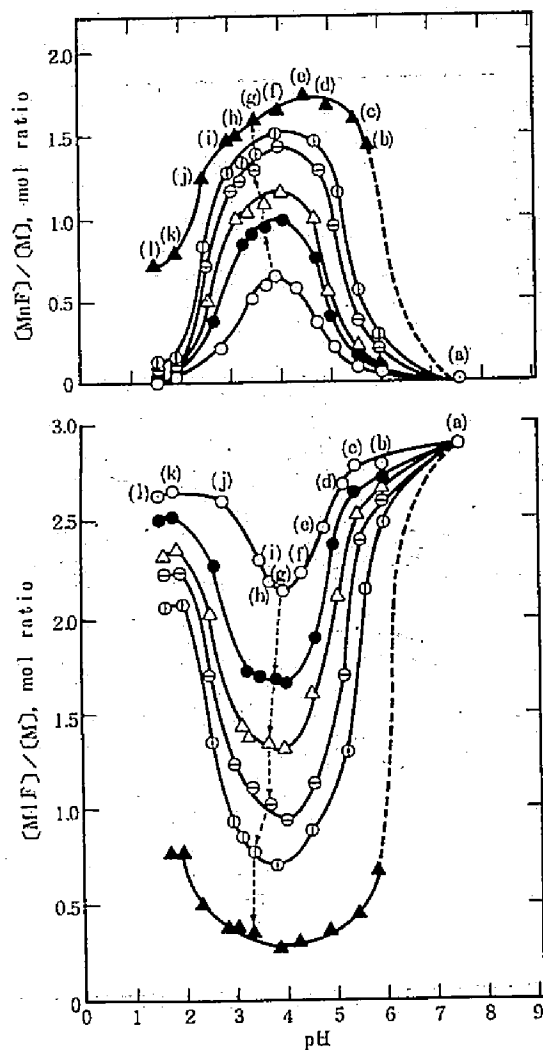


図 3-11. DMSO-水系における M268F AC の
 $(MIF)/(M)$ および $(MnF)/(M)$ の関係 (50°C)¹⁸⁾
 -○-: 0.5 -●-: 1.0 -△-: 1.5 -⊖-: 2.5
 -⊕-: 3.5 -▲-: 33.0 reaction time(hr)
 (a): 0 (b): 0.03 (c): 0.05 (d): 0.10
 (e): 0.20 (f): 0.40 (g): 0.50 (h): 0.60
 (i): 0.70 (j): 1.00 (k): 2.00 (l): 3.00
 $(HCl)/(M268F)$ (mol ratio)

成することから両者の反応機構はよく類似している^{41~44)}とされている。

Mの水溶液は弱塩基性を示し、J. K. Dixon²⁰⁾らによると、25°Cの飽和水溶液のpH値はその解離定数と溶解度から計算して約8.9となり、その解離定数Kbはおよそ 1×10^{-9} でアニリンよりやや強い塩基性を示し、有機および無機のおキシ酸と安定した高次化合物を生成する。

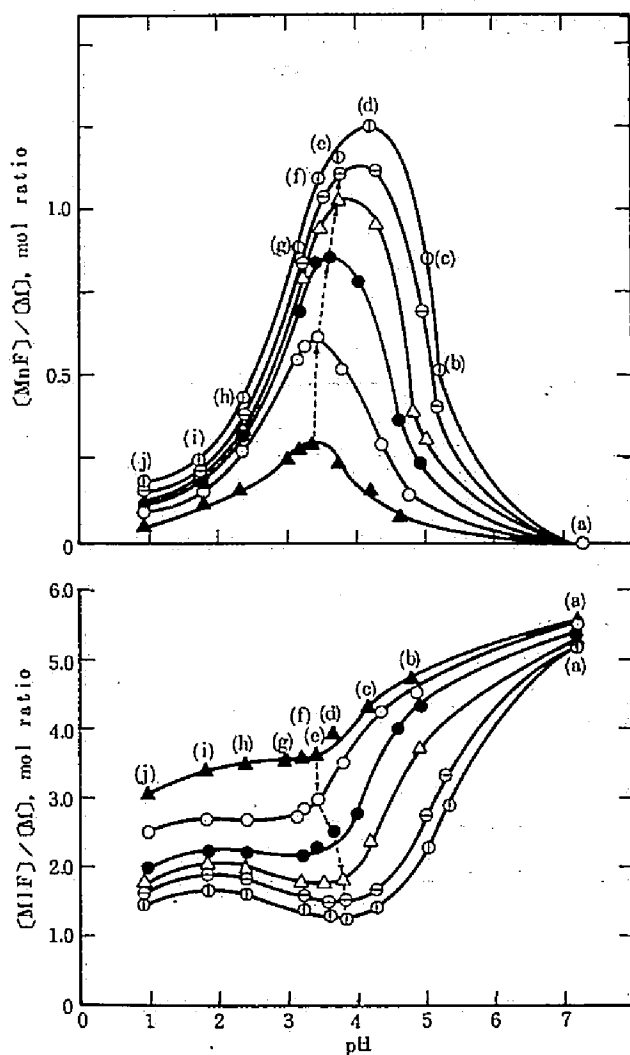
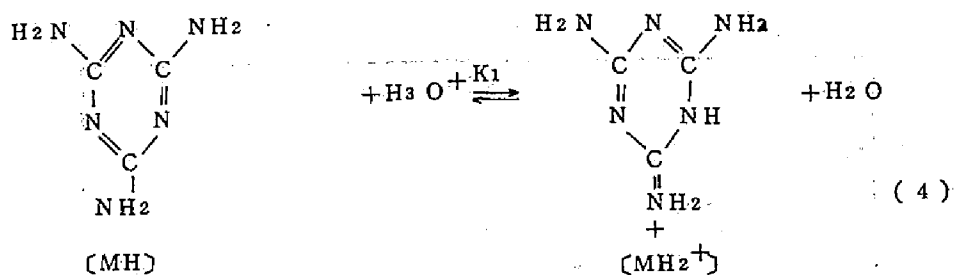


図 3-12. DMSO-水系における pH 値の変化と M5.65F AC の $[\text{MIF}]/[\text{M}]$ および $[\text{MnF}]/[\text{M}]$ の関係 (50°C)¹⁸⁾
 \blacktriangle : 0.3 \bigcirc : 0.5 \bullet : 1.0 \triangle : 1.5
 \ominus : 2.5 \odot : 3.5 reaction time(hr)
(a): 0 (b): 0.05 (c): 0.10 (d): 0.35
(e): 0.50 (f): 0.70 (g): 1.00 (h): 3.00
(i): 10.00 (j): 50.00 $[\text{HCl}]/[\text{M5.65F}]$ (mol ratio)

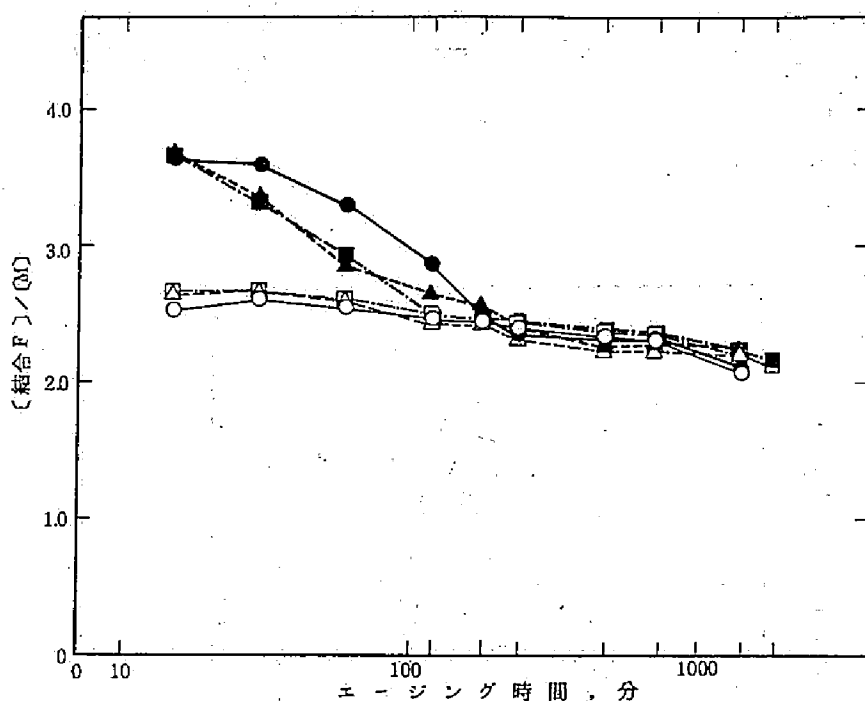
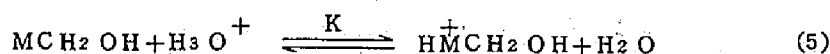


図3-13. M3FおよびM6F ACの〔結合F〕とエージング時間の関係
HCl・MFAC : □ M3F, ■ M6F, H₃PO₄・MFAC : ○ M3F, ● M6F
HBr・MFAC : △ M3F, ▲ M6F.

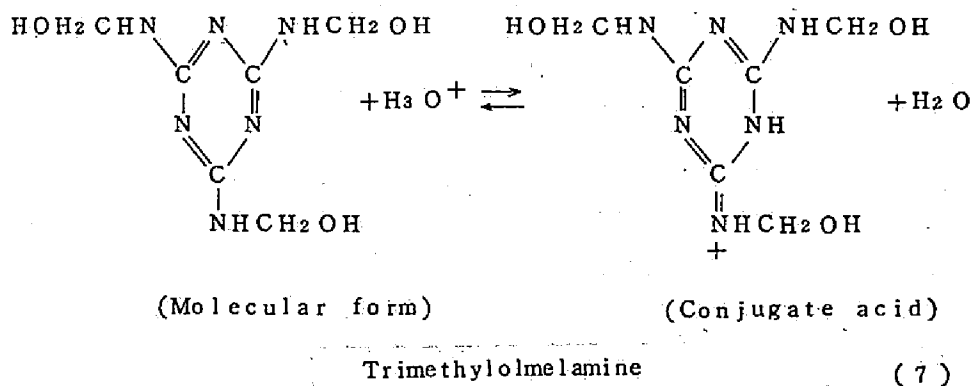
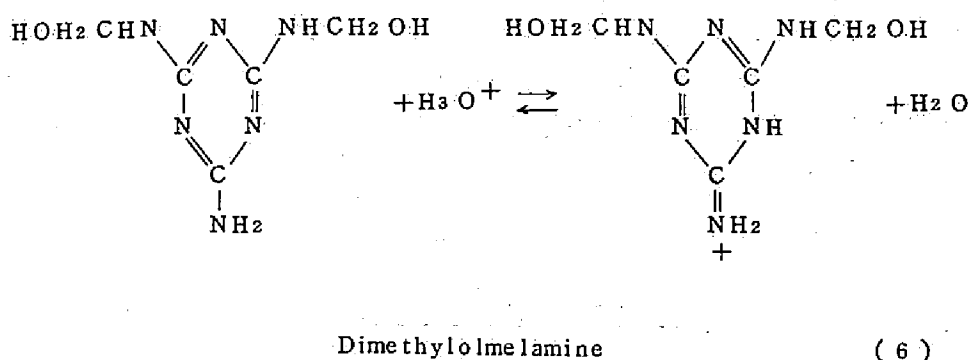
こゝに $[MH]$ 、 $[MH_2^+]$ はそれぞれ分子型Mおよび共役酸M、 K_1 は平衡定数を示す。

また、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミンのような低級メチロールメラミンの水溶液はMのそれとは同じ塩基性を有する^{19,20)}ことはすでに明らかにされている。こゝに分子型メチロールメラミン MCH_2OH と共役酸型のそれ HM^+CH_2OH の関係は次式によって示される。ただし、Mはメラミン残基である。



$$K = \frac{[HM^+CH_2OH]}{[MCH_2OH][H_3O^+]} \quad (5')$$

共役酸型メチロールメラミンの構造は J. K. Dixon²⁰⁾, G. W. Costa¹⁹⁾, R. C. Hirt³⁵⁾, および E. N. Boitsov³⁷⁾ の紫外線吸収スペクトルの結果から下式が揭示されている。



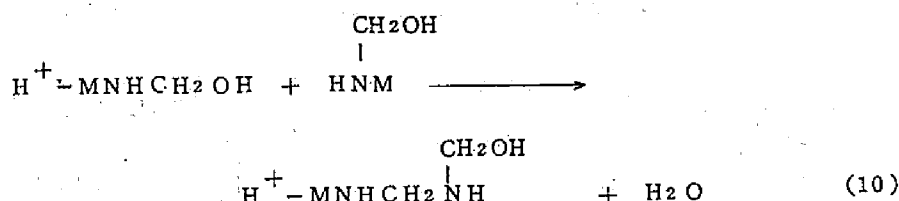
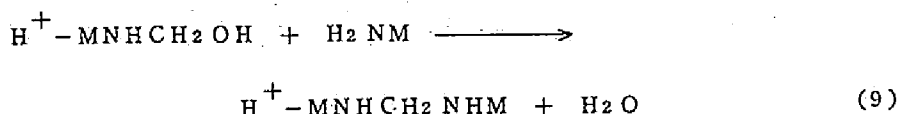
酸存在下での低級メチロールメラミンの縮合反応は MCH_2OH と HMCH_2OH の組合せから次式によって進むものと考えられる。

	MCH_2OH	HM^+CH_2OH
MCH_2OH	K_1	K_2
HM^+CH_2OH	K_2	K_3

$$R = K_1 (MCH_2OH)^2 + K_2 (MCH_2OH) (HM^+CH_2OH) + K_3 (HM^+CH_2OH)^2 \quad (8)$$

ここに R は反応速度、 K_1 、 K_2 、 K_3 は上式各素反応の速度定数である。³⁴⁴⁰⁾

酸が添加されないときの縮合は分子型M相互の反応となり(8)式第1項で示されるが図3・10～3・12の(a)にみるができるようにその反応は緩慢である。またMFACに酸が添加されたときの縮合は〔酸〕／〔M〕によって異った過程が考えられる。すなわち低〔酸〕／〔M〕の場合は、系に占めるプロトンの割合が小であるため共役酸型Mの生成が少なく、分子型M相互の反応が主反応となり、共役酸型Mのそれは従となるが、(9)および(10)式で示されるようなメチレンビスアミド結合およびメチロールメチレンビスアミド結合を生じて、白濁を伴う急なゲル化をするに至るものと考えられている。¹⁸⁾



一方、高〔酸〕／〔M〕では系に占めるプロトンの割合が増加し大部分が共役塩基のため、例えば〔HCl〕／〔M〕 ≥ 1.0 では共役酸型Mとなり、その反応は(8)式の第3項で示される共役酸型M相互の反応となるものと予想できる。^{19,20)}

強酸性下での共役酸相互の反応についてはE. S. Gouldの著書⁴⁵⁾にくわしいが、分子型M相互、分子型Mと共役酸型Mおよび共役酸型M相互の反応によって得られるそれぞれの初期反応生成物はダイマーであり、これが時間の経過とともに縮合、高分子化するものと考えられる。

また分子型Mと共役酸型Mで生成されるダイマーは出発物質のメチロールメラミンより塩基性度がやや低いためにプロトンを放出して分子型ダイマーを生成し〔酸〕／〔M〕に従い、共役酸型ダイマーと分子型のその平衡を保つ。

この反応は分子型Mと共役酸型Mが共存する例えば $0 < [\text{HCl}] / [\text{M}] < 1.0$ の範囲でおこなっているものと考えられる。縮合反応の進行とともに〔MnF〕／〔M〕の最大値が〔HCl〕／〔M〕の低い側にシフトされる(図3・10～12)ことから、ここで放出されるプロトンは当量の分子型Mと結合して再び反応性の高い共役酸型Mを生成するものと考えられる。 $0 < [\text{HCl}] / [\text{M}] < 1.0$ の中性またはその近傍のpH領域において、酸性度の微小な変化がメチロールメラミンの縮合反応速度に及ぼす影響はメチロール尿素のそれよりかなり大きいことはよく知られているが、本研究においても中性域における白濁またはゲル化現象など縮合反応に伴う急速な変化が微小な酸の添加の有無によって生じたことから、 $[\text{MCH}_2\text{OH}] \cdot [\text{H}^+\text{MCH}_2\text{OH}]$ が共存する場合上述の反応が進むものと考えられる。²⁰⁾

さらに、この中性または中性域近傍の領域での縮合が進むのにもない、塩基性度は低下して²⁰⁾

ロトンの放出を増し、トリマーの荷電（共役酸型Mの縮合物）の割合はダイマーのそれに比較して小さく、この傾向は縮合反応の進行にともなって増加する。

一方、強酸性域におけるMFACすなわち共役酸型M相互の反応は安定した系を与えるが、プロトンの放出は分子型Mと共役酸型Mの反応の場合に比較して小さいものと考えられる。しかしながら縮合反応の進行にともない塩基性は低下するので、²⁰⁾ダイマーよりトリマーが、またトリマーよりさらに反応が進行した縮合物がプロトンを放出し易いものと予想できる。

以上、DMSO共存下の酸とメチロールメラミンの反応機構を述べた。本実験はDMSOを含まない水溶液についておこなったものであるがその反応機構はDMSO共存下のそれと同一であろうと考えられる。すなわち、 $[HCl]/[M] \leq 0.7$ 、 $[H_3PO_4]/[M] \leq 1.0$ では系に占めるプロトンの割合が少なく分子型M相互の反応が主となり、急激なゲル化を招き、一方、 $[HCl]/[M] \geq 1.0$ 、 $[HBr]/[M] \geq 1.0$ および $[H_3PO_4]/[M] \geq 1.5$ では系のプロトンの割合が増して大部分が共役酸型Mとなり、安定した水溶液を与えるものと考えられる。なお、 $[HCl]/[M] \geq 3.0$ の強酸性域において再び安定度が低下した理由については今後の解明にまだねばならない。

メチロールメラミンはアミノ基のHに置換された $-CH_2OH$ 基をもち、一般にこれの縮合は脱水によるジメチレンエーテル結合 $-CH_2OCH_2-$ が起り、さらにこれが脱ホルムアルデヒドすることによってメチレン結合 $-CH_2-$ が生成されるものと予想されるが、⁴⁶⁾中性域から酸性域においてMに過剰のFを加えて反応した場合、その反応はジメチロールメラミンまたはトリメチロールメラミン^{47,49)}すなわち $[結合F]/[M] = 2.0 \sim 3.0$ 相当より進まない。これについては図3・7～9および3・13に示した（ただし塩基性下ではメチロール化は進む）。また酸性域における高級メチロールメラミンの縮合では、その縮合反応にあずかるような $-CH_2OCH_2-$ の生成はなく、そのほとんどがメチレン結合の生成によるものであることが知られており、^{22,46～51)}酸性域における高級メチロールメラミンの縮合は先ずトリメチロールメラミンまたはテトラメチロールメラミンのような低級メチロールメラミンに^{52,53)}分解し、次いで上述した低級メチロールメラミンの縮合反応と同じ縮合過程をたどるものと推定できる。

3・5 酸・MFAC、トリメチロールメラミンおよびMの赤外線吸収スペクトル

アミノ樹脂の赤外線吸収スペクトル（IRスペクトル）の測定は一般にきわめて困難でそのkey bandの決定はむづかしいとされているが、本研究で得られたM、M3FMFACおよび酸・MFACのIRスペクトルを⁵⁴⁾図3・14および3・15に示す。

MおよびM3FMFACのIRスペクトルは^{54～56)}文献に示されるMおよびトリメチロールメラミンのそれによく一致し、供試材料のMが2、4、6-トリアミノ-1、3、5-トリアジンであり、M3FMFACがそのメチロール誘導体であることが示された。

M、M3FMFACおよび酸（HBr、HCl、および H_3PO_4 ）・MFACのIRスペクトルの主な吸収の帰属を表3・4に示す。これによるとMの3440（sh）、3420（s）および

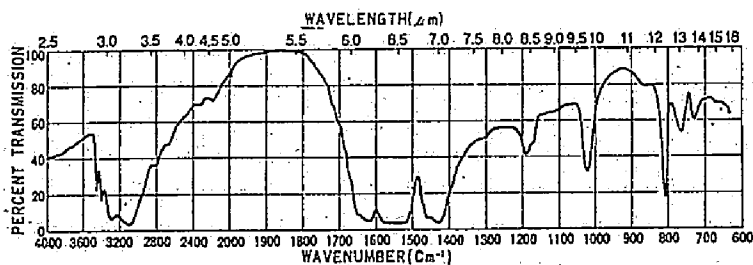


図 3-14. a, メラミンの IR スペクトル

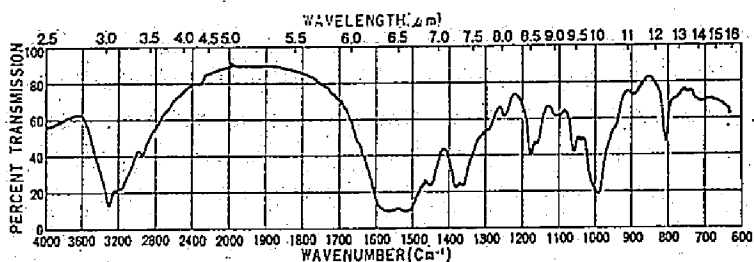


図 3-14. b, トリメチロールメラミン (M3F) の IR スペクトル

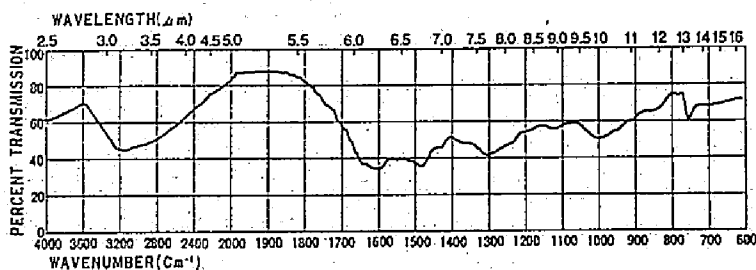


図 3-15. a, $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ の IR スペクトル

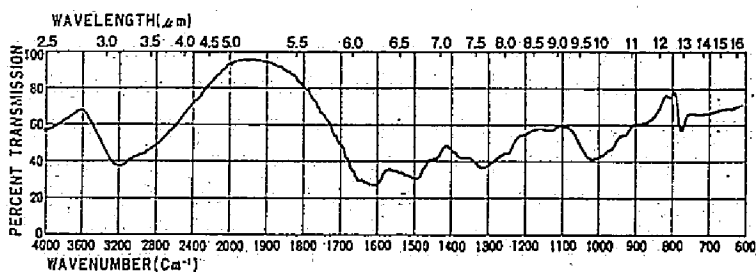


図 3-15. b, $\text{HCl} \cdot \text{MFAC}$ の IR スペクトル

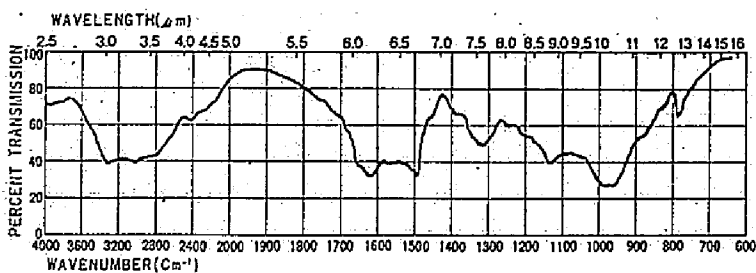


図 3-15. c, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の IR スペクトル

表3・4 M・M3FACおよび酸・MFACのIRスペクトルの帰属

M	M3FAC	HCl・M3FAC	HBr・M3FAC	H ₃ PO ₄ ・M3FAC	帰属
3440(sh)	(vs)				NH ₂ 伸縮
3420(s)					// 1)
3375(s)					// 1)
				3340-2900(m~s)	RNH ₂ -P, RNHOP ^{8,9)}
3260(Sh)	(vs)	(vs)		3120(vs)	NH ₂ 伸縮 ¹⁾
3080-3060(vs)					トリアジン環 ³⁾
2960(w)					CH ₂ 伸縮 ¹⁾
				2400(m)	-H ₂ PO ₄ ⁴⁾
1640(vs)	1630-1610(s)	(s)		(s)	NH ₂ 変角 ¹⁾
1570					トリアジン環伸縮 ³⁾
1510					
	1500(s)	(s)		(s)	アミン塩 ²⁾
	1460(vs)1450(sh)	(sh)		1460(sh)	{ s-トリアジン環面内変角 ³⁾ 側鎖対称 CN全伸縮 ³⁾
1430(vs)					トリアジン環伸縮 ¹⁾
	1380 } (s) 1316 }				-CH ₂ OH変角 ⁵⁾
	1320(m)	(m)		(m)	-NH-CH ₂ -NH- ⁷
	1250(s) (sh)	(sh)			トリアジン環-NH ₂ ⁶⁾
				1240(sh)	-H ₂ PO ₄ ²⁾ P-NH ₂ RNH ₂ ・P ^{8,9)}
	1180 } (m) 1170 }				C-N伸縮 ⁶⁾
				1140(s)	-H ₂ PO ₄ ²⁾
	1120 (w) 1120(m)	(m)		(m)	C-N伸縮 ⁶⁾
	1110				
	1060(m) 1080(m)	(m)			// 6)
1015(m)					// 6)
	1000(s)				-CH ₂ OH ¹⁾
				985(vs)	-H ₂ PO ₄ ²⁾
	900(w) 940(sh)	(sh)		885(sh)	-CH ₂ OH ¹⁾
		815(w)	(w)		ハロゲン結合 ²⁾
809(s)	813(m) 785(m)	(m)		(m)	トリアジン環変角 ¹⁾

vs:very strong, s:strong, m:medium, w:weak, vw:very weak, sh:shoulder

1) W.J.Jones, W.Y.Orville-Thomas, Trans Farad.Soc.55, 209(1959)

2) J.R.Dyer, Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds, Prentice-Hall Inc.,(1965)

3) J.E.Lancaster and N.B.Colthup, J.Phys.Chem.22, 1147(1954)

4) F.A.Miller and C.H.Wilkins, Analyt.Chem.24, 1253(1952)

5) L.J.Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Organic Molecules, 2nd ed John Wiley & Sons, New York(1953)

6) N.B.Colthup, J.Opt. Soc.Am.40, 397(1950)

7) 吉見直喜, 山尾正哉, 河北雅之, 田中誠之, 工化, 66, 279(1963)

8) R.A.Chittenden and L.C.Thomas, Spectrochim.Acta 22, 1449(1966)

9) N.L.Poddock, Quart.Rev., 18, 168(1964)

3375cm^{-1} (s) の -NH_2 に帰属する吸収は M3FAC および 酸・ MFAC の IR スペクトルには明らかでないが、 M3FAC および 酸 MFAC では 3260cm^{-1} (sh) の NH_2 伸縮 ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ では低波数側にシフトするものと考えられる) と 1640cm^{-1} の NH_2 変角振動にもとづく吸収が認められる。また M にみることのできる s-トリアジン環に帰属する 1570 、 1510 および 1430cm^{-1} の吸収は M3FAC および 酸 MFAC には認められないが、トリアジン環に固有とされている 1436 、 1250 、 $1180 \sim 1060$ および 800cm^{-1} (M3F および 酸 MFAC では低波数側にシフトする) の吸収がともに認められる。

M3FAC では $\text{-CH}_2\text{OH}$ に帰属するとされる $1380 \sim 1360\text{cm}^{-1}$ (s) の吸収が存在するが酸・ MFAC のそれは明確でない。しかしながら $\text{-CH}_2\text{OH}$ に帰属するとされる M3F MFAC の 900cm^{-1} の吸収は、ハロゲン化水素酸・ MFAC の場合は 940cm^{-1} (sh) また $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ では 885cm^{-1} (sh) の吸収となるが、酸・ MFAC には $\text{-CH}_2\text{OH}$ に帰属すると考えられる吸収が認められ、本実験で調製された範囲ではこの酸・ MFAC は M のメチロール誘導体であることが認められた。

酸・ MFAC にはアミン塩固有の吸収とされる 1500cm^{-1} の強い吸収が認められる。また $\text{-NHC}_2\text{H}_4\text{-NH-}$ に帰属する 1320cm^{-1} (m) の吸収が酸・ MFAC に認められ、メチレン結合の生成が確認されるのに対し、 C-O-C に帰属する 1075cm^{-1} 附近の強い吸収あらわれないことからジメチレンエーテル結合の生成はないものと判断できる。この IR スペクトルの結果は酸・ MFAC 縮合物にジメチレンエーテル結合がないとする前節の結果と一致する。 MFAC に添加する酸の種類によってそれぞれの酸・ MFAC は固有の IR スペクトルを示す。

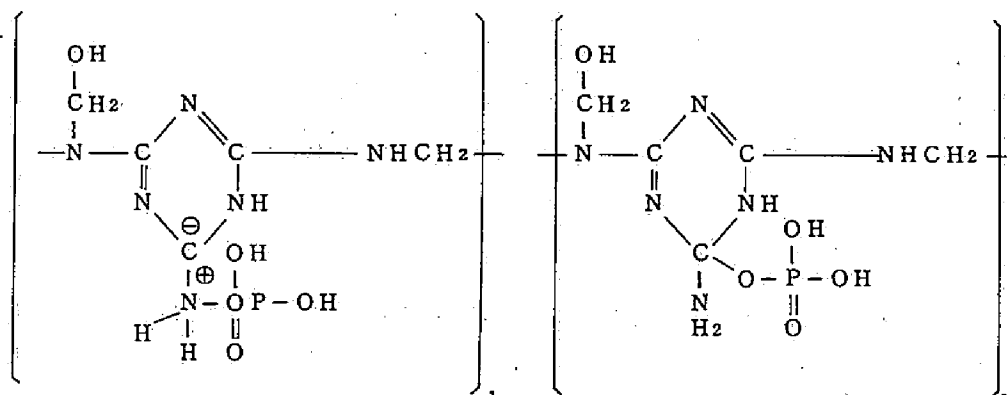
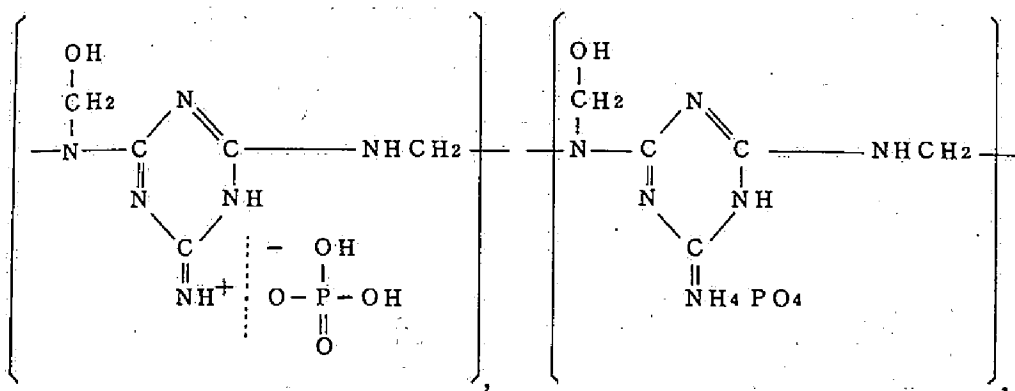
リン化合物の IR スペクトルは J. R. Dyer⁵⁷⁾ および F. A. Miller⁵⁸⁾ によって、また有機リン化合物のそれは L. J. Bellamy^{59,60)} の著書にまとめられているが、リンのもつ質量のため特別な吸収が複雑な指紋領域に集中し、一義的に帰属させることのむづかしい吸収も多く、さらに強度については整理された資料は十分でない。このために本 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の IR スペクトルの帰属は以下のように考えられる。すなわち、 $\text{-H}_2\text{PO}_4$ に帰属するとされる 2400 (m)、 1240 (sh) および 1140cm^{-1} (s) の吸収が認められる。ただし、アミンの C-N 伸縮振動に帰属するとされている $1140 \sim 1060\text{cm}^{-1}$ の吸収は P-NH_2 、 RNHP および $\text{RNH}_2 \cdot \text{P}$ (R : アリル基) にも同様に認められ、^{61,63)} フェニル基、トリアジン基のある場合には 100cm^{-1} ほど高周波側にシフトする。⁶¹⁾ したがって上述した $\text{-H}_2\text{PO}_4$ の 1240cm^{-1} の吸収はあるいは C-N に帰属するものであるかも知れないが、他の吸収も存在することから $\text{-H}_2\text{PO}_4$ の存在は肯定されるであろう。また、 $\text{RNH}_2 \cdot \text{P}$ 、 RNHOP に帰属するとされる $3340 \sim 2900\text{cm}^{-1}$ の ^{61,62)} ブロードな吸収は同時に MFAC 中の NH_2 またはトリアジン環の指紋領域と重なり P との結合あるいは N に対する H_3PO_4 の結合は確認できなかった。

一方、ハロゲン化水素酸・ MFAC のそれには上記 $3340 \sim 2900\text{cm}^{-1}$ の吸収が明らかでないことからこの吸収は P と C または P-O-N に帰属する吸収であろうと推定できる。

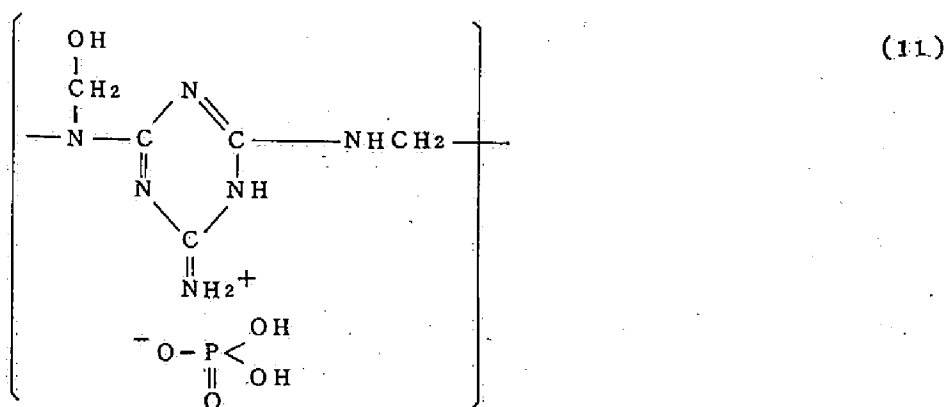
また、 HBr 、 MFAC および $\text{HCl} \cdot \text{MFAC}$ のそれには、ハロゲンの結合を示すとされている。

る 815 cm^{-1} (w) の固有の吸収があり、Br および Cl が MFAC 中に存在することを示している。また MFAC に帰属する吸収は表 3・4 および図 3・15 に示す通りである。

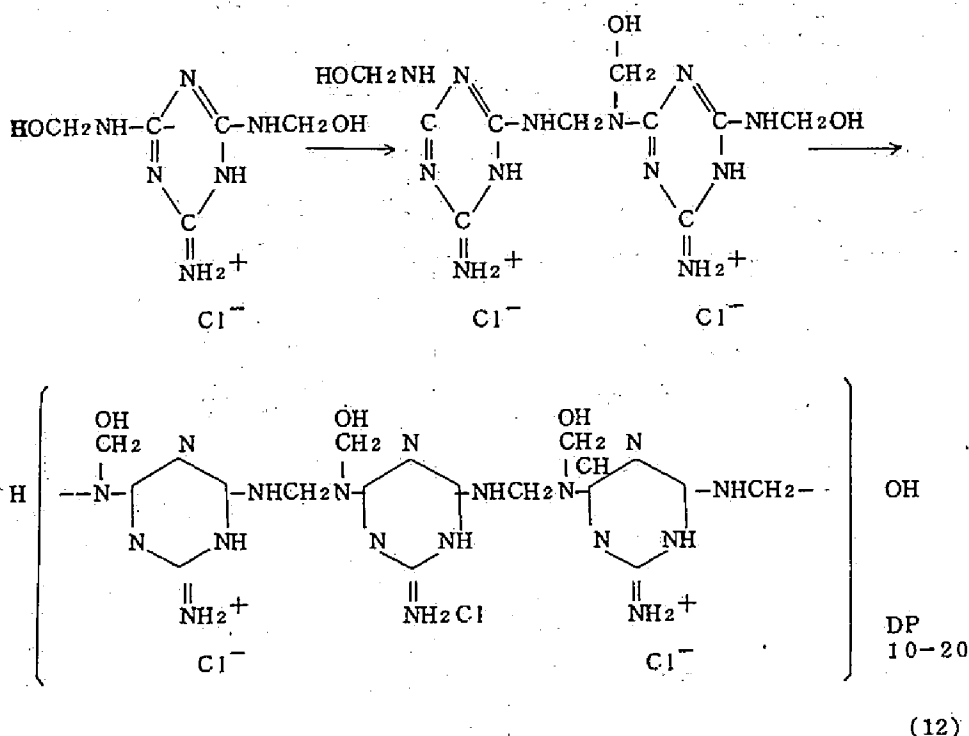
以上の結果から $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ は以下に示すような構造をもつものと予想できる。



または



なお、 $\text{HCl} \cdot \text{MFAC}$ の結合はH. P. Wohnsiedler⁴⁸⁾によって次式が与えられている。



第4節 要 約

メラミンおよびそのメチロール誘導体固有の塩基性を活用して防火上有効な無機酸との共役酸の生成を試みた結果、酸とメチロールメラミンのモル比が適正であれば水に易溶でしかも安定した溶液を与える付加・縮合物が得られることを見出した。

メチロールメラミンの $[\text{F}] / [\text{M}]$ 、酸・MFACの $[\text{酸}] / [\text{M}]$ (いずれもモル比) および酸の種類が縮合反応におよぼす影響を検討した結果は次のとおりである。

1. 本付加縮合物は HBr 、 HCl 、 H_2SO_4 、 $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ のような強酸のみでなく H_3PO_4 、 H_3BO_3 のような弱酸のほか HCOOH 、 CH_3COOH の有機酸によっても生成した。

2. メチロール尿素の縮合反応が酸性下において急に進むのに対し、メチロールメラミンのそれは強酸性下では比較的緩慢で、その水溶液は比較的安定で急激な縮合反応による白濁やゲル化現象はなく、長時間にわたり無色透明である。

3. 一般に強酸性下において安定したMFAC水溶液が得られた。例えば、 $0.1 \leq [\text{HCl}] / [\text{M}]$ や $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] \leq 0.7$ のような比較的酸性の弱い領域では白濁、ゲル化等短時間のうちに急速な縮合が認められるのに対し、 $[\text{HCl}] / [\text{M}] \geq 1.0$ 、 $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] \geq 1.5$ の強酸性領域では共役酸型縮合物を生成し、その水溶液は300時間以上の長時間にわた

て安定する。なお $[\text{HCl}] / [\text{M}] \geq 3.0$ では水溶液の分離が認められた。

$[\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MFAC}]$ は、 $[\text{H}_3\text{BO}_3] / [\text{M}]$ が 0.7 で最も安定しているが、比較的不安定であった。

4. 表 3・3 に示す適正 $[\text{酸}] / [\text{M}]$ および pH 値で調製した酸・MFAC の $[\text{結合 F}] / [\text{M}]$ は、酸・MFAC 水溶液が安定を保つ範囲内では、酸の種類に関係なく 2.18 ~ 2.30 に収斂した。

5. 反応の各段階における縮合物の分析結果から得られた $[\text{MIF}] / [\text{M}]$ 、 $[\text{MnF}] / [\text{M}]$ および凍結乾燥して得た酸・MFAC の IR スペクトルにより、その縮合はジメチレンエーテル結合によるものではなく、メチレン結合によるものであろうと予想された。

6. IR スペクトルは添加した酸に帰属する吸収および MFAC に帰属する吸収がともに認められた。

7. 上述のように酸・MFAC は水に易溶で、その水溶液は長時間にわたって安定であり、また本 MFAC 生成に供し得る酸の種類、強酸、弱酸または無機酸、有機酸の別がなく広範囲であるので、防火上有効な酸と MFAC を組合せることによってセルロースや木材の耐久性防火剤としての可能性が認められた。

文 献

- 1) S. B. Sello, G. C. Tesero, R. Wurster, *Textilveredlung* 5, 391 (1970).
- 2) 小枝幾久雄, 日化, 75, 109 (1954)
- 3) W. Manser and A. Egli, *Helv. Chim. Acta.*, 37, 1048 (1954).
- 4) 日本分析化学会, 化学分析, 機器の活用-V, 有機分析 (1966), 丸善, p.40
- 5) 今富祥一郎, 秋田務, 谷本洪太郎, 科研報告, 29, 468 (1958), 谷本洪太郎, 根本光也, 秋田務, 高化, 13, 228 (1956)
- 6) 井本稔, 垣内弘, 黄慶雲, ホルムアルデヒド, 朝倉書店 (1965), p.407
- 7) J. F. Walker, *Formaldehyde*, Reinhold Publishing Co., New York (1964).
- 8) S. S. Sadtles, *Am. J. Pharm.*, 76, 84 (1964).
- 9) 倉林正弘, 柳谷康新, 渋谷勲, 日化, 87, 270 (1966)
- 10) 高橋彰, 山崎勇, 高化, 15, 42 (1958)
- 11) 小枝幾久雄, 日化, 75, 571 (1954)
- 12) P. P. Grad and R. J. Dunn, *Anal. Chem.*, 25, 1211 (1953).
- 13) H. Franzen und E. Fellmer, *J. Prakt. Chem.*, 95, 305 (1907).
- 14) JIS K 2283, JIS Z 8803, ASTM D 445, 舟坂渡, 燃料分析試験法, (1968) 南江堂, p.232

- 15) 小林幾久雄, 高化, 16, 62 (1959)
- 16) J. I. De Jong, Res. Trav. Chim, de Pays-Bass, 71, 643 (1952), 1027 (1953).
- 17) D. H. Solomon, The Chemistry of Organic Film Formers, John Wiley & Sons, Inc., (1967) P 227.
- 18) K. Sato, Bull, Chem. Soc. Japan 41, 7 (1968) R. W. Lenz, Organic Chemistry of Synthetic Highpolymers, Joh Wiley & Sons., Inc., (1967).
- 19) G. W. Costa, R.C. Hirt and D. J. Salley, J. Chem. Phys. 18, 434 (1950).
- 20) J. K. Dixon, N. T. Woodberry and G. W. Costa, J. Am. Chem. Soc., 69, 599 (1947).
- 21) J. F. Blais, Amino Resins, Reinhold Publishing Co., New York (1959) p. 20.
- 22) 小枝幾久雄, 工化, 60, 1567 (1957)
- 23) 岩倉義男, 緒方直哉, レンツ・高分子の有機化学 [I], 広川書店 (1968) P.135
- 24) 日本特許 122,225
- 25) 北川長次郎, 高分子, 3, 604, (1954)
- 26) 例えば, M. A. Kasem, H. R. Richards and C.C. Walker J. Appl. Polymer Sci., 15, 2237 (1971), W. N. Berard, G. A. Gautreaux and W. A. Reeves, Text. Res. J., 29, 126 (1959).
- 27) J. K. Dixon, G.L.M. Christopher and D.J. Salley, Paper Trade J., 127, (No. 20) 49 (1948).
- 28) J. K. Dixon, G.L.M. Christopher and D. J. Salley, Stanford Research Lab., American Cyanamid Co., 資料(私信), 1973
- 29) S. ISHIHARA and T. Maku, Wood Research No. 52, pp 72-89 (1972).
- 30) G. Smetz, J. Polym. Sci., 8, 371 (1952).
- 31) 門脇博明, 大工試報, 13, No. 1 (1932)
- 32) E. M. Smolin and L. Rapoport, s-Triazine and Derivatives, Interscience Publishers Inc., New York (1959) pp. 309-388.
- 33) 高橋彰, 小林忠衛, 山崎勇, 高化, 15, 317 (1958)
- 34) 佐藤謙二, 工化, 72, 1911 (1968)
- 35) R. C. Hirt and R.G. Schmitt, Spectrochim. Acta, 12, 127 (1958).
- 36) R. C. Hirt and D.J. Salley, J. Chem. Phys. 21, 1181 (1953).
- 37) E. N. Boitsov, Opt. Spectry., 9, 26 (1960); *ibid*, 12, 108 (1962); *ibid*, 13, 151 (1962).
- 38) K. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1547 (1967)
- 39) K. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 724 (1967).
- 40) 佐藤謙二, 工化 72, 1915 (1969)

- 41) J. D. Robert and M. C. Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, W. A. Benjamin, Inc., New York (1964), (大木直則訳, Robert. Caserio 有機化学・上, 東京化学同人 (1969) p.462)
- 42) B. M. Anderson and W. P. Jenks, J. Am. Chem. Soc., 82, 1773 (1960)
- 43) R. Wolfenden and W. P. Jenks, *ibid*, 83, 2763 (1961)
- 44) I. D. Fiarman and J. D. Getter, *ibid*, 84, 961 (1962).
- 45) E. S. Gould, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, Henry Hold and Company Inc., New York (1959) p. 432.
- 46) T. S. Hodgins, A. G. Hovey, S. Hewett, W. R. Barrett and C. J. Meeske, Ind. Eng. Chem. 33, 769 (1941).
- 47) M. Okano and Y. Ogata, J. Am. Chem. Soc., 74, 5728 (1952)
- 48) H. P. Wohnsiedler, Ind. Eng. Chem. 44, 2679 (1952); *ibid*, 45, 2307 (1953).
- 49) 北川長次郎, 大工研報, 12, 7 (1948)
- 50) M. T. Hosst, Kunststoffe, 47, 686 (1957)
- 51) J. F. Ehler, Kolloid Z., 163, 106 (1958).
- 52) A. Berge, B. Kv ven and J. Ugelstad, European Polymer J., 6, 981 (1970)
- 53) J. Ugelstad and J. de Jonge, Recl. Trav. Chim Pays-Bas. Belg., 76, 919 (1957)
- 54) 高分子学会編, 高分子材料試験法 I, 高分子実験講座, 共立出版 (1958) p.280
- 55) 田代辰夫, 安田誠, 高化, 26, 853 (1963); *ibid*, 25, 400 (1968); *ibid*, 24, 538 (1967).
- 56) W. M. Padgett II and W. F. Hamner, J. Am. Chem. Soc., 80, 803 (1958).
- 57) J. R. Dyer, Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds, Prentice-Hall Inc., (1965).
- 58) F. A. Miller and C. H. Wilkins, Analyst. Chem., 24, 1253 (1952)
- 59) L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecule, Methuen, London, 2nd Ed., (1958) pp 311 - 327.
- 60) L. J. Bellamy, Advances in Infrared Group Frequencies, Methuen, London (1968) pp 116-117, 201-212.
- 61) R. A. Chittenden and L. C. Thomas, Spectrochim. Acta., 22, 1449 (1966).
- 62) 有機合成化学協会, 有機リン化合物(現代有機シリーズ5) 技報堂 (1971) pp 259-287
- 63) N. L. Paddock, Quart. Rev., 18, 168 (1964).
- 64) 石原茂久, 満久崇磨, 木材研究, 第42号 13 (1967)
- 65) 石原茂久, 未発表資料

第4章 酸・MFACによる濾紙および木材の処理*

第1節 緒 言

メチロールメラミンまたはその初期付加縮合物は熱硬化性樹脂のひとつとして木材や繊維製品の樹脂加工に広く用いられている。

メラミン・ホルムアルデヒド初期付加縮合物(MFACと略記する)のセルロースによる吸着は、ジメチロール尿素(DMU)、ジメチロールエチレン尿素(DMEU)のそれと異なり、選択吸着であって理論的吸着量より樹脂の付着量が著しく多いとされている³⁾。また、MFACのセルロースによる吸着は〔F〕／〔M〕によって異なり、その順序は $M2F > M3F > M4F$ のようにそのモル比が大きくなるに従って低下する³⁾。さらにM4Fでは一定濃度で吸着が飽和するのに対し、M2FおよびM3Fでは水溶液濃度の増加に伴い吸収率が増すとされている³⁾。この低メチロール化MFACと直接染料とは前者のもつトリアジン核と後者のもつベンゼン核が相異なるのみで、その一般的化学構造は近似しており、低メチロール化MFACのセルロースによる吸着機構は直接染料の染色性に類似したものと推定されている^{2~5)}。

セルロース繊維や木材の樹脂加工の際、加熱または触媒の存在下でMFACはそれのもつメチロール基によってセルロースの水酸基との間にエーテル結合を形成¹⁶⁾して繊維製品の防霉性や木材の寸法安定性を与える。

本酸・MFACは、前章で述べたように、メチロールメラミンをベースとする樹脂で、その縮合、硬化は十分な時間をかけることによっても可能であるが、一般の樹脂加工においておこなわれる熱処理によってその縮合時間の短縮をはかることができる。

本章では酸・MFACの濾紙および木材の含浸量に対する〔F〕／〔M〕、〔酸〕／〔M〕、酸の種類、酸・MFACの水溶液濃度および処理時間の影響を検討するとともに、処理された濾紙において酸・MFACとセルロースとの間に架橋結合があるかどうかについてしらべ、さらに熱キュアが処理材にどのような影響をおよぼすかについても検討を加えた。

第2節 実 験

2・1 酸・MFACおよび処理水溶液の調製

酸・MFACは第3章で述べた方法により30～60%の濃度の水溶液を調製した。また、溶液量は対象となる試片の大きさによって変更し、同一処理ロットの試片は同一反応MFACを用いた。得られた酸・MFACは所定の処理濃度に水で希釈し、還流コンデンサを付したフラスコ中、室温で少なくとも3時間以上静かにかきまぜながらエージングした後処理に供した。なお適正〔酸〕／

* 石原茂久、満久崇磨、木材研究、第42号、13～39(1967)

[M] 以外の MFAC および $H_3BO_3 \cdot MFAC$ は不安定で短時間のうちに白濁・ゲル化を招くため処理時の所定濃度で反応をおこない、室温にまで低下させてそのまま処理に供した。また $[H_3PO_4] / [M] = 0.25$ の MFAC は不安定であるので、ピリジン存在下で反応、処理した。

また、とくに指定して製造された市販の MFAC を前章で述べた方法により調製して処理に供した。

2・2 試片

試片は防火試験に供するものとし、ASTMD 777-46 用のヒノキスライズドベニヤおよび濾紙と JIS A1322 に供するラワン合板、吉野杉挽板およびベイヒ挽板でそれらの性質は以下のとおりである。

1) ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) スライズドベニヤ：平均厚さ 0.32 mm 、平均比重 0.42 、平均年輪密度 $9 / \text{cm}$ 、処理時の含水率 10.2% 。

2) 濾紙：東洋濾紙株式会社製定性用 No. 2 で厚さ 0.26 mm 、重量 $110 \text{ g} / \text{m}^2$ 。

1) および 2) の形状は長さ 20.6 cm 、幅 6.9 cm にクランプ部分 1.0 cm を加えたものである。

3) ラワン合板：とくに依頼して同一原木より単板を厳選採取し、同一条件で製造した合板で $180 \text{ cm} \times 90 \text{ cm}$ のそれを所定の大きさに鋸断して用いた。類別、構成は以下のとおりである。

樹種、レッドラワン (*Shorea negrosensis* Foxw.)

構成、3 プライ ($0.75 - 2.50 - 0.75 \text{ mm}$)

類別、1 類合板 (フェノール・ホルムアルデヒド樹脂接着剤)

比重、 0.61

試片の形状、長さ (表板の繊維方向) 35 cm 、幅 2.5 cm 、厚さ $4.0 \pm 0.2 \text{ mm}$ 。

4) 吉野杉 (*Cryptomeria japonica* D. Don) 挽板：奈良県林業試験場に依頼し厳選された 20 年生吉野杉で、厚さが $4.5 \pm 0.5 \text{ mm}$ となるように特殊帯鋸盤によって挽いた柁目板で、気乾比重は 0.32 、年輪密度は $5 / \text{cm}$ であった。試験片の形状は 3) と同じであった。

5) ベイヒ (*Chamaecyparis lawsoniana* PARL.) : 4) と同様にして得た柁目板で気乾比重は 0.53 、年輪密度は $6 / \text{cm}$ で、厚さは $4.5 \pm 0.5 \text{ mm}$ であった。形状は 4) と同一であった。

2・3 処理方法

2・3・1 ヒノキスライズドベニヤおよび濾紙の処理

2・2 で述べたヒノキスライズドベニヤおよび濾紙をそれぞれ 8 枚を 1 組として、2・1 で述べた処理液 1000 ml に所定の時間浸漬して酸・MFAC を含浸させた。なおこの際、試片の間に直径 3 mm のガラス棒をおき、試片相互の密着による含浸むらがないようにつとめた。

浸漬時間は、図4・1に示すとおり、 $[F] / [M] = 4.0$ 、 $[H_3PO_4] / [M] = 1.0$ の組成をもつMFACで処理したときの浸漬時間とMFACの含浸率の関係からわかるように、処理液の濃度に別なく7分間という短い時間で含浸率は飽和する。この結果は水溶性無機防火剤で濾紙を処理した場合の浸漬時間と含浸率との関係ともよく一致し、ヒノキスライストベニヤの場合も同じ傾向であった。

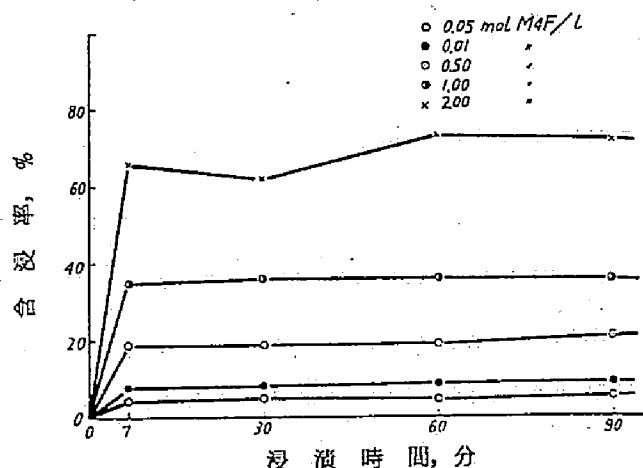


図4・1. 浸漬時間と $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 含浸率の関係 (濾紙)

含浸量が約7分でみかけ上平

衡に達することは後述する燃焼試験の結果とも符合する。以上の事実から7分間以上の浸漬処理をおこなってもより多くの含浸は期待できないが、本実験では念のため30分間の浸漬処理をおこなった。また、 $[H_3PO_4] / [M] = 0.5$ のMFACにみられるようにやゝ不安定なMFACにおいては10分間の浸漬処理をおこなった。

$H_3BO_3 \cdot MFAC$ は不安定であるので $H_3BO_3 \cdot MFAC$ および比較のため一部のMFACについて、減圧下(10~20 mmHg)で10分間の減圧注入処理をおこなった。

浸漬処理の後、試片をとり出し、48時間風乾したが、風乾に際しては、試片表面の過剰の処理液を新しい濾紙および紙タオルに吸収させ、試片中の処理液の片寄りを防いだ。試片は風乾後、160℃の家庭用アイロンを10秒間当てて形状を整え、105℃の恒温乾燥器中において恒量に到達させ、処理前後の絶乾重量を測定し、未処理重量に対する重量差の百分率で保持率を求めた。保持率の測定後、160±2.0℃の熱風乾燥器中で30分間キュアをおこなった。なお一部の試料については熱キュアをおこなわなかったものもある。

2・3・2 ラワン合板、吉野杉挽板およびベイヒ挽板の処理

ラワン合板、吉野杉挽板およびベイヒ挽板はそれぞれ1.5枚を1組とし、3枚づつ処理した。処理液は処理毎に新しいものとした。処理の方法は、処理液5000 mlを入れた35 cm×20 cm×80 cmのプラスチック製注入容器に上記試片3枚を1組として漬漬し、これを特製ウィット型デシゲータ中において、真空ポンプおよびエキゾスターを用いて、10分間以内に10 mmHg以下となるようにし、この真空度を10分間維持した後常圧にもどし、10分後同じ処理をくりかえすことにより注液をはかった。またこの際、直径5 mmのガラス棒を試片間に挿入固定して、MFACの均

一注入をはかった。注入後、試片を処理槽よりとり出して過剰の処理液を紙タオルで拭い去り、乾燥棚に水平にして1ヶ月間静置し室温にて風乾した。風乾の後2・3・1と同様にしてMFACの保持率を測定した。この後、160℃の熱風乾燥器中30分間の常法¹⁸⁾による熱キュアをおこない、さらに20℃、関係湿度65%の恒温恒湿室に6ヶ月静置した。

2・4 赤外吸収スペクトルの測定

2・4・1 試料および処理

2・2で述べた濾紙に対し、 $[F]/[M] = 3.0$ のMFACが0.25モル/lとなるように調製した水溶液に $[酸]/[M] = 1.0$ の割合で酸を添加して得た酸・MFAC水溶液を用い、減圧下(20mmHg)で10分間の注入含浸処理をおこない、その後常圧にもどして10分間静置して注入をはかった。注入後の処理は2・3・1と同様である。試料は風乾後105℃で乾燥し、高速振動試料粉碎機(平工製作所TI-100型)によって1分間粉砕し、100~400メッシュの試料を得、300メッシュ通過をふるい分け赤外吸収スペクトル用試料とした。なお、本試料においては熱キュアをおこなわなかった。

2・4・2 赤外吸収スペクトルの測定

第11章で述べる方法によった。酸・MFACは第3章の方法によって調製した試料を用いた。酸・MFAC処理濾紙は2・4・1で述べたものを用いた。

2・5 熱分析

2・4・1によって得た試料のうち100~150メッシュの粉末を示差熱分析および熱重量分析に供した。測定条件は第8章で述べる方法によったが、本実験での試料量は5.0mgである。

第3節 結果と考察

3・1 処理液濃度と含浸率の関係

3・1・1 濾紙

$[酸]/[M] = 1.0$ 、 $[F]/[M] = 3.0$ の組成をもつMFACの水溶液濃度と含浸率の関係を図4・2に示す。酸・MFACのセルロースによる吸着は第1節で述べたメチロールメラミンのそれとはほぼ同様な傾向を示すものと考えられたが、図にみるように、処理液濃度が高くなるに従いはほぼ比例的に含浸率は上昇した。酸の種類による含浸率の差は明らかではない。ただし、 H_3BO_3 において若干含浸率が高いのは縮合の進行に伴う付着の増加によるものと考えられる。

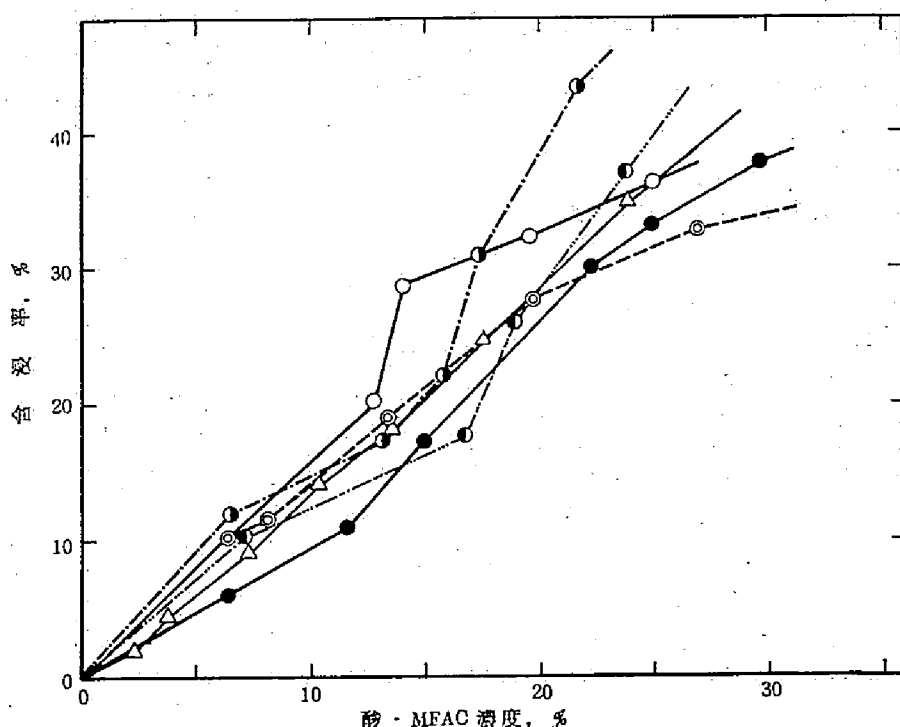


図4.2. 処理液濃度と含浸率の関係(濾紙)

○: HCl ●: HBr ⊙: H₂NSO₂OH ●: H₃BO₃ ○: H₂SO₄,
△: H₃PO₄

2・1・2 ヒノキスライストベニヤ

濾紙と同様に処理したヒノキスライストベニヤにおける含浸率と水溶液濃度の関係を図4・3に示す。これによるとH₃PO₄・MFAC、HCl・MFACおよびH₃BO₃・MFACは濾紙におけるそれとほぼ同程度の含浸率を示したのに対し、HBr・MFAC、H₂NSO₂OH・MFACおよびH₂SO₄・MFACのそれは濾紙に比較して低い。これは、それらの無機酸が強酸であることからヒノキの酸可溶部分を溶出し、これに伴う試片の重量減少がみかけ上の含浸率を低下させたことによるとも考えられるが、同じくハロゲン化水素酸であるHClを含むMFACの含浸率が多いことは、酸の種類により含浸率が異なることを示している。

3・2 減圧処理における処理液濃度と含浸率の関係

3・2・1 濾紙およびヒノキスライストベニヤ

[H₃PO₄] / [M] = 2.0、[F] / [M] = 3.0の組成をもつMFACの減圧下における処理液濃度と含浸率の関係を、常圧下のそれと併記して図4・4に示す。これによると、10%前

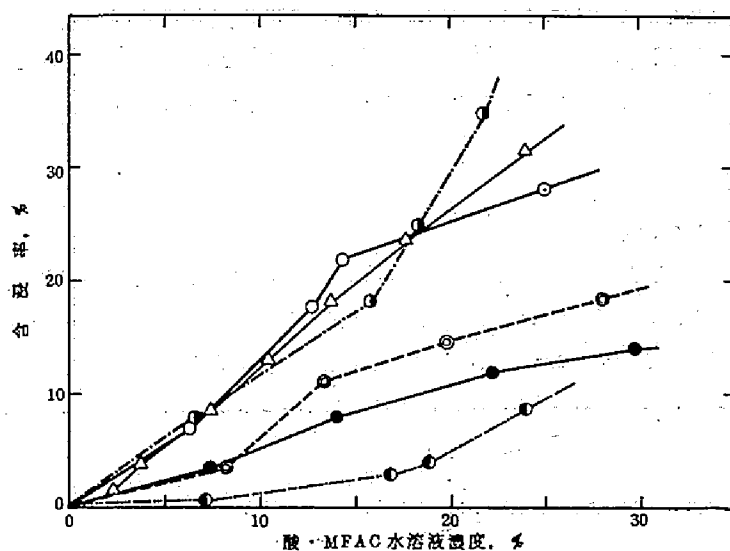


図4-3. 処理液濃度と含浸率の関係 (ヒノキスライストベニヤ)
 ○: HCl ●: HBr ⊙: H₂N₈O₄OH
 ◐: H₃BO₃ ◑: H₂SO₄ △: H₃PO₄

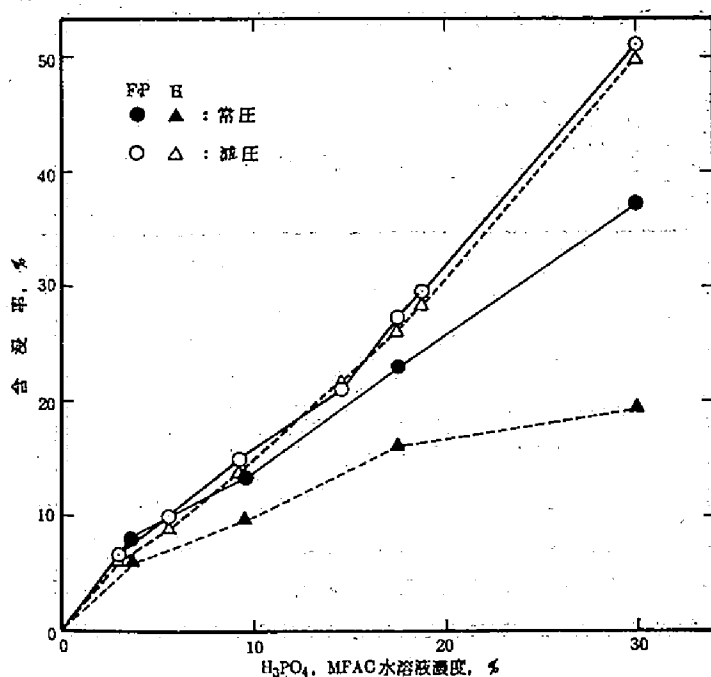


図4-4. 減圧注入処理および常圧浸漬処理におけるH₃PO₄・MFACの含浸率と処理液濃度の関係
 FP: 濾紙, H: ヒノキスライストベニヤ

後の処理液濃度では、ヒノキスライストベニヤにおいて若干含浸率が増す程度であるが、処理液濃度が高くなるに従い、減圧処理の効果が大きくなり、濾紙、ヒノキスライストベニヤともに含浸率は増加し、処理液濃度が3.0%をこえた段階でヒノキスライストベニヤでは常圧処理の2倍以上の含浸率となった。

3・2・2 ラワン合板

$H_3PO_4 \cdot MFAC$ ($[H_3PO_4] / [M] = 1.0 \sim 3.0$)、 $HBr \cdot MFAC$ ($[HBr] / [M] = 1.0$) および $H_2SO_4 \cdot MFAC$ ($[H_2SO_4] / [M] = 2.0$) の処理液濃度と含浸率の関係を図4・5に示した。これによると $H_3PO_4 \cdot MFAC$ の水溶液濃度と含浸率の関係

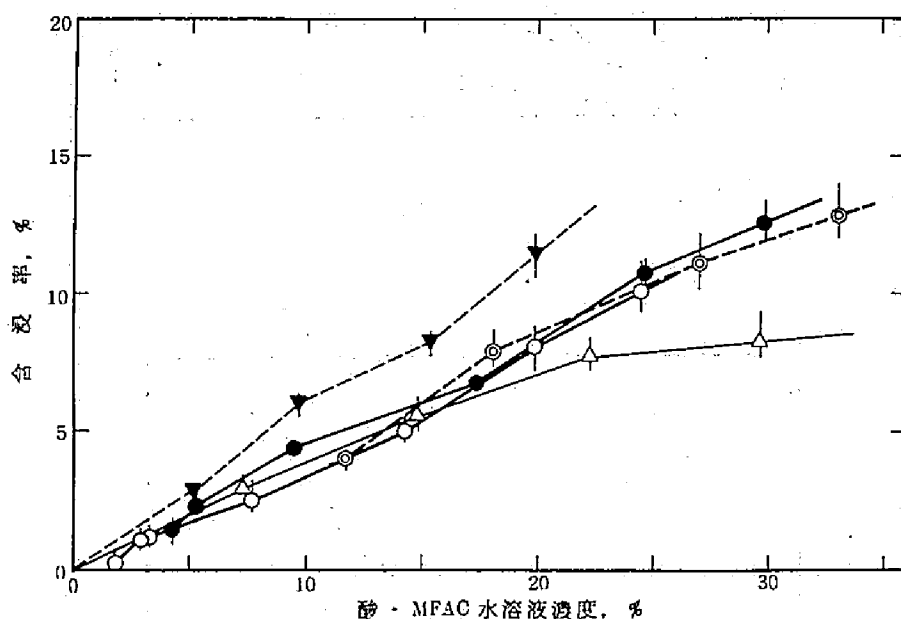


図4-5. 処理液濃度と含浸率の関係(ラワン合板, 減圧下)

○: $[H_3PO_4] / [M], 1.0$ ●: 2.0 ⊙: 3.0 △: $[HBr] / [M], 1.0$
 ▼: $[H_2SO_4] / [M], 2.0$

は、 $[H_3PO_4] / [M]$ が1.0~3.0の範囲ではほぼ同一の傾向を示し、MFAC濃度が高くなるに従い含浸率は直線的に増加する。 $H_2SO_4 \cdot MFAC$ および $HBr \cdot MFAC$ も処理液濃度が高くなるに従い含浸率は増加し、 $H_2SO_4 \cdot MFAC$ 、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ に比較して若干高く $HBr \cdot MFAC$ は処理液濃度が2.0%をこえると含浸率の増加が緩慢となった。

上述したヒノキスライストベニヤに比較してラワン合板の含浸率は低い、この両者の差は素材と合板の相異と試片の形状による相異によるものと考えられる。

3・2・3 吉野杉挽板およびベイヒ挽板

上述のラワン合板と同じ条件で吉野杉挽板を処理したときの処理液濃度と含浸率の関係を図4・

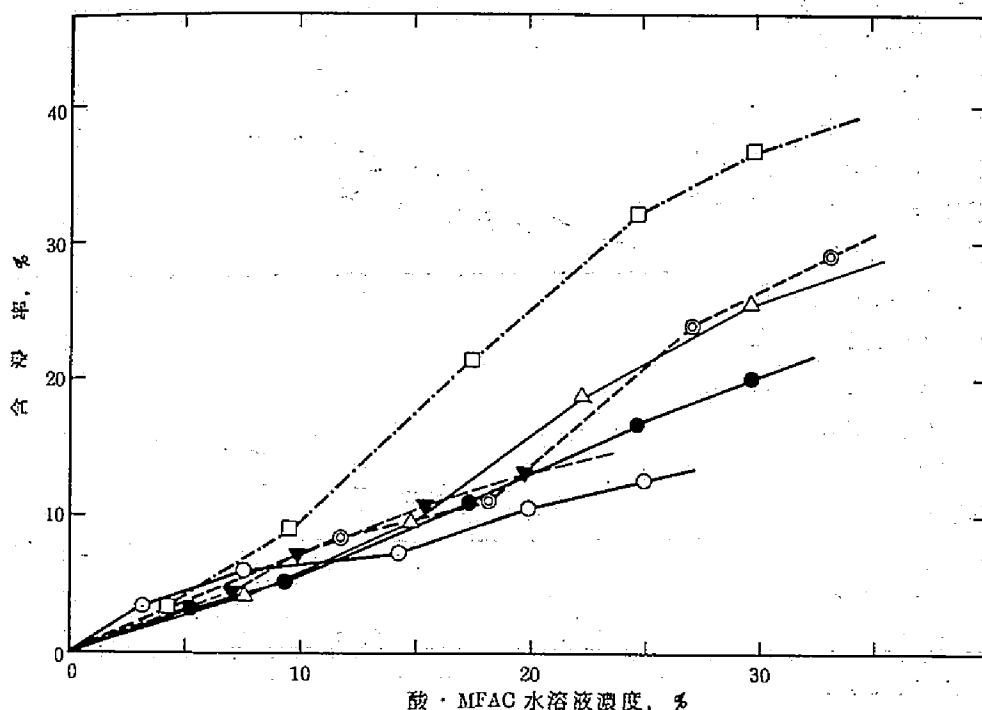


図4.6. 処理液濃度と含浸率の関係。(吉野杉, ベイヒ, 減圧下)
 ○: $(\text{H}_3\text{PO}_4)/[\text{M}]$, 1.0, ●: 2.0 ◎: 3.0(スギ), □: $(\text{H}_3\text{PO}_4)/[\text{M}]$, 2.0(ベイヒ)
 △: $(\text{HBr})/[\text{M}]$, 1.0(スギ), ▼: $(\text{H}_2\text{SO}_4)/[\text{M}]$, 2.0(スギ)

6に示した。これによると処理液濃度の上昇に伴って含浸率は高くなり、ラワン合板のそれと類似した傾向を示したが、各処理液濃度の段階においてその含浸率はラワン合板のその2倍以上であった。これはヒノキスライストベニアにおける含浸率との差でみたように、合板に対する防火剤の注入含浸処理に比較して素材のそれが容易であることを示している。

また、ベイヒ挽板における $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ ($(\text{H}_3\text{PO}_4)/[\text{M}] = 2.0$)の含浸率も同図に併記したが、吉野杉の挽板のそれに比較してその含浸率は著しく大きく、本MFACの含浸率が樹種によっても相異なることを示している。

なお、3・1・1～3・2・3を通じて、いずれの試片にも結晶の析出やパウダリング現象は認められなかった。

3・3 $[\text{F}]/[\text{M}]$ の影響

図4・7に $[\text{F}]/[\text{M}]$ が1.0～6.0の $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ ($(\text{H}_3\text{PO}_4)/[\text{M}] = 1.0$)の処理液濃度(単位: モル/ℓ)と濾紙およびヒノキスライストベニアによる含浸率の関係を示した。こゝにモル濃度はM基準のそれと定義する。これによると同一 $[\text{F}]/[\text{M}]$ のMFACでは

その溶液濃度が高くなるに従い含浸率はほぼ直線的に高くなり、その含浸率は $[F] / [M] = 1.0$ がやゝ高いほか $[F] / [M]$ が 2.0 ないし 6.0 の間ではほとんど差が認められない。MFAC では $[F] / [M]$ が高くなるに従いメチロール化が進むが、酸の添加により、第 3 章で述べたように、

$[結合 F] / [M]$ は 2.2~2.5 におちつく。したがって、本実験における $[F] / [M]$ は、 $[F] / [M]$ が 4.0 および 6.0 の MFAC においてともに 2.2~2.5 であり、 $[F] / [M] = 1.0$ の MFAC との主な相異は遊離する F の量にある。上記の結果からは、 $[F] / [M]$ が 1.0 と 2.0 における相異の影響について、その有無を判定することは困難であるが、最高約 2 モル/l 前後の濃度に至るまでの遊離の F の存在は含浸率にほとんど影響しないといえるであろう。

ついで図 4・8 に処理液調製時における MFAC 濃度を g/100 ml の単位で表わして、その濃度と含浸率の関係を濾紙について示した。これによると $H_3PO_4 \cdot MFAC$ の含浸率が $[F] / [M]$ が高くなるに従い低下することを示している。

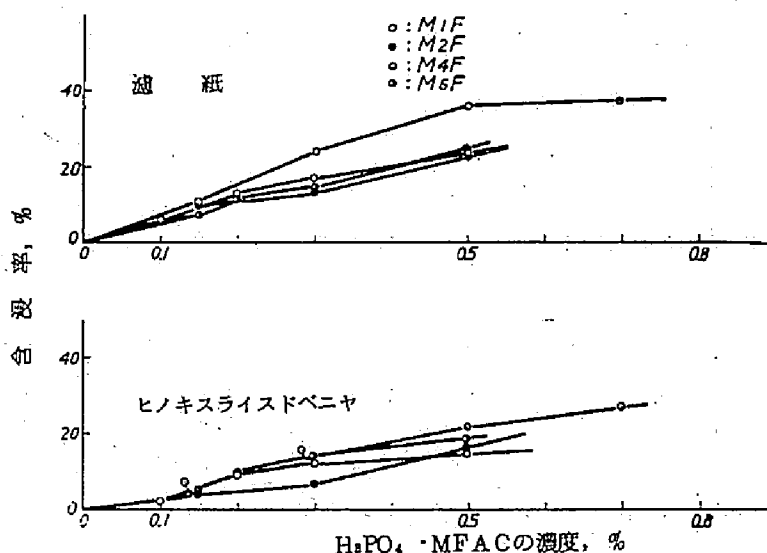


図 4・7. $[F] / [M]$ の異なる MFAC の水溶液濃度と含浸率の関係
 図中 M1F~M6F は $[F] / [M]$ が 1~6 であることを示す

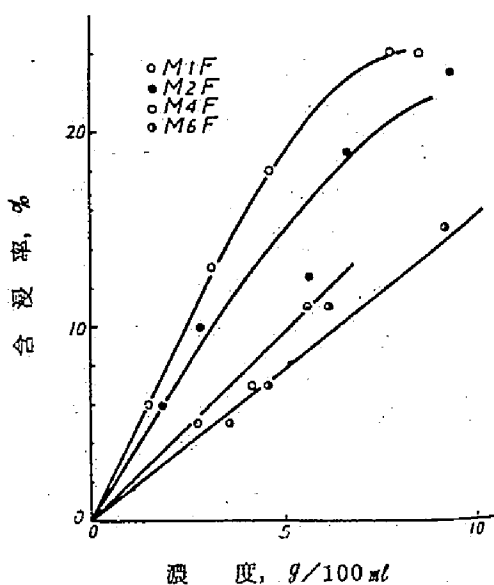


図 4・8. 処理液調製時の $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 濃度と含浸率の関係 (濾紙)

3・4 酸の種類および〔酸〕／〔M〕が含浸率におよぼす影響

3・4・1 酸の種類の影響

上述した図4・2および図4・3にみたように、常圧下において濾紙を処理した場合、酸の種類によってMFACの含浸率が著しく相異なることはないが、ヒノキスライストベニヤでは酸の種類によって含浸率が異なり、 $\text{HCl} \sim \text{H}_3\text{BO}_3 \sim \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH} > \text{HBr} > \text{H}_2\text{SO}_4$ の順に低下した。

一方、減圧処理におけるラワン合板のMFAC含浸率は、図4・5にみたように、酸の種類によって若干異なり、 $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 \geq \text{HBr}$ の順に低下したが、吉野杉挽板においては顕著な差を認めることはできなかった。

3・4・2 〔酸〕／〔M〕の影響

〔酸〕／〔M〕によって処理液の安定性が異なり、不安定なMFACでは白濁、ゲル化を生じて試片表面に縮合物が凝固付着してみかけの含浸率を著しく増加する。

$[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 0, 0.25, 0.5, 1, 2$ および4の組成をもつMFACの濾紙およびヒノキスライストベニヤによる含浸率と処理液濃度の関係を図4・9に示した。これによると、

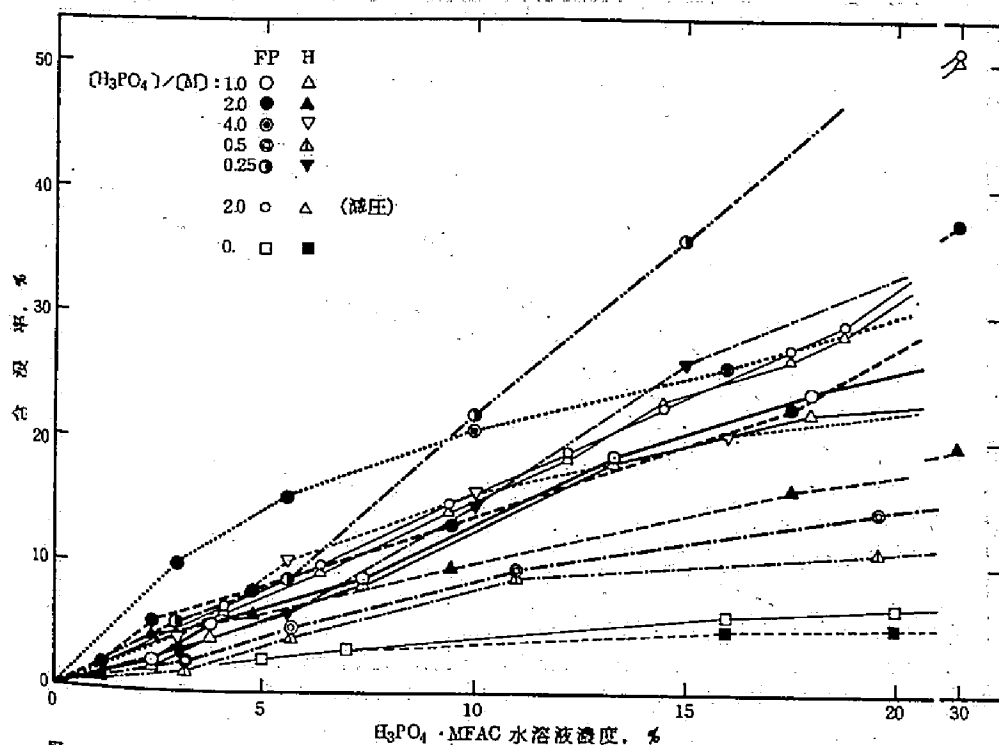


図4・9. $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}]$ が異なるMFACで処理された濾紙(FP)およびヒノキスライストベニヤ(H)の含浸率と処

$1.0 \leq [\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] \leq 4.0$ では、濾紙の $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 4.0$ 、ヒノキスライストベニヤの $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 2.0$ を除き、 $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}]$ が含浸率におよぼす影響は大きくない。この傾向は、減圧処理におけるラワン合板、吉野杉挽板およびベイヒ挽板にも認められた。一方、 $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 0.25$ および 0.5 はいずれも適正〔酸〕／〔M〕の外にあるが後者の含浸率が低いのに対し、前者のそれが高く、ピリジンの膨潤効果が認められた。また、 $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 0$ すなわち、トリメチロールメラミンの含浸率は、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ のそれに比べてきわめて低い。

なお、市販のMFACによって調製された $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ で処理された濾紙、ヒノキスライストベニヤおよびラワン単板においても同様の傾向が認められた。¹⁰⁾

上述のようにヒノキスライストベニヤの常圧処理において、酸の種類により含浸率の相異が認められたので、 HBr 、 HCl 、 H_2SO_4 、 $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH}$ 、および H_3BO_3 を含むMFAC水溶液でヒノキスライストベニヤおよび濾紙を処理し、そのMFACの〔酸〕／〔M〕が含浸率におよぼす影響を示したのが図4・10～14である。

これらによると、 $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ 、 $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH} \cdot \text{MFAC}$ 、および $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MFAC}$ においては、ヒノキスライストベニヤに比べ濾紙の含浸率は高いが、〔酸〕／〔M〕による含浸率

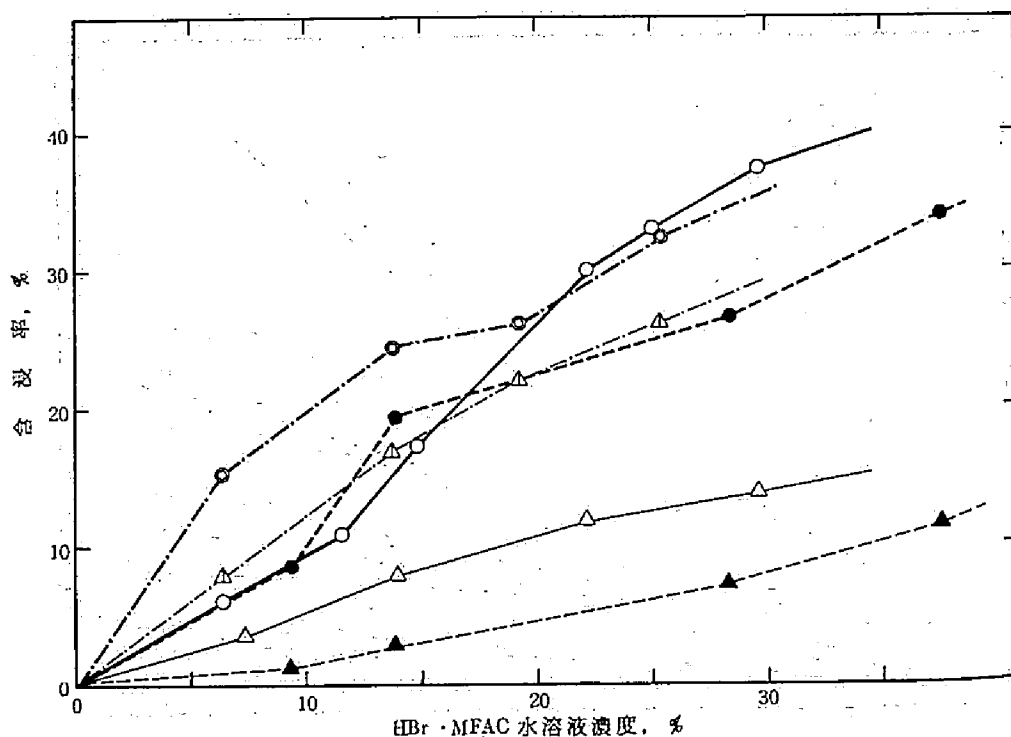


図4・10. 濾紙およびヒノキスライストベニヤの $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ 含浸率と処理液濃度の関係

○：〔HBr〕／〔M〕，1.0 ●：2.0 ⊙：0.5(濾紙)
△：〔HBr〕／〔M〕，1.0 ▲：2.0 △：0.5(ヒノキスライストベニヤ)

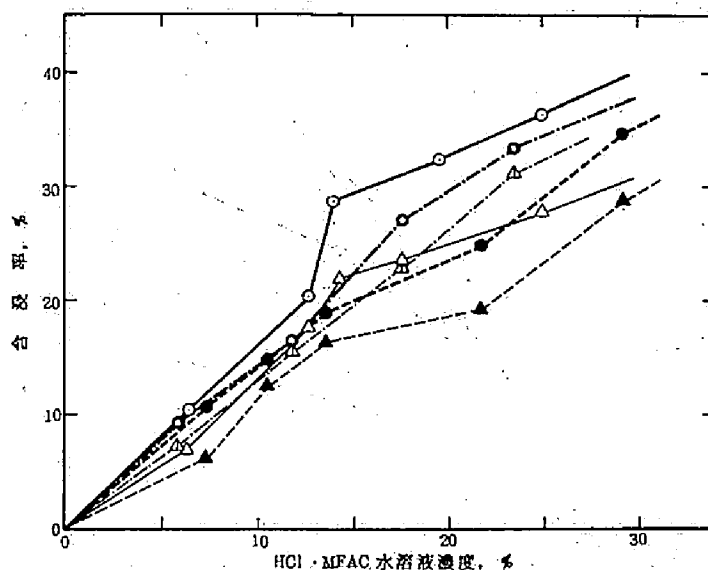


図 4-11. 濾紙およびヒノキスライストベニヤのMFAC 含浸率と処理液濃度の関係
 ○: $(\text{HCl})/[\text{M}]$, 1.0 ●: 2.0 ⊙: 0.5 (濾紙)
 △: $(\text{HCl})/[\text{M}]$, 1.0 ▲: 2.0 △: 0.5 (ヒノキスライストベニヤ)

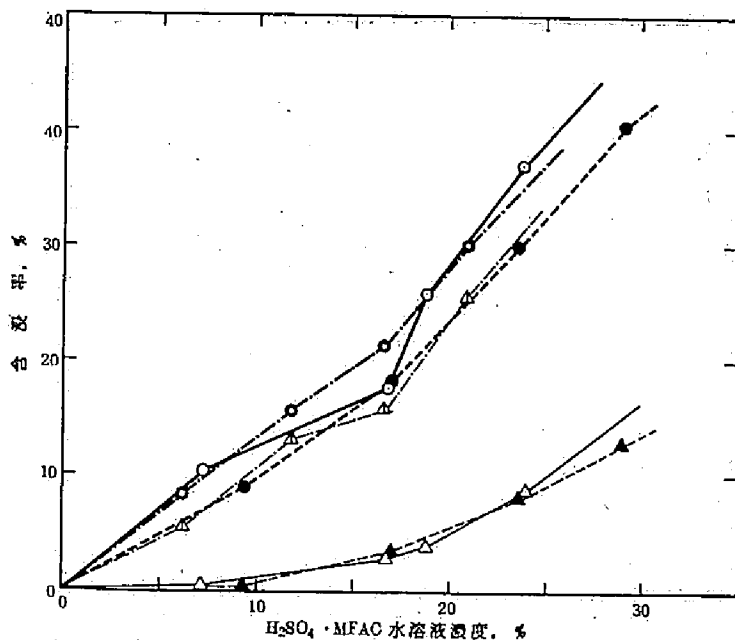


図 4-12. 濾紙およびヒノキスライストベニヤMFAC 含浸率と処理液濃度の関係
 ○: $(\text{H}_2\text{SO}_4)/[\text{M}]$, 1.0 ●: 2.0 ⊙: 0.5 (濾紙)
 △: $(\text{H}_2\text{SO}_4)/[\text{M}]$, 1.0 ▲: 2.0 △: 0.5 (ヒノキスライストベニヤ)

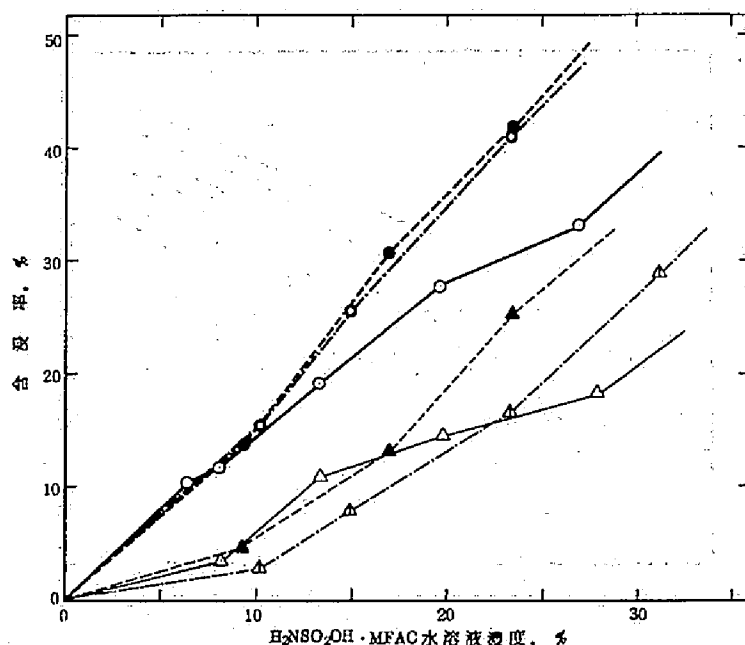


図 4-13. 濾紙, ヒノキスライストベニヤのMFAC 含浸率と処理液濃度の関係
○(△): 1.0 ●(▲): 2.0 ◎(△): 0.5 ($\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH}$)/(M): 濾紙
(ヒノキスライストベニヤ)

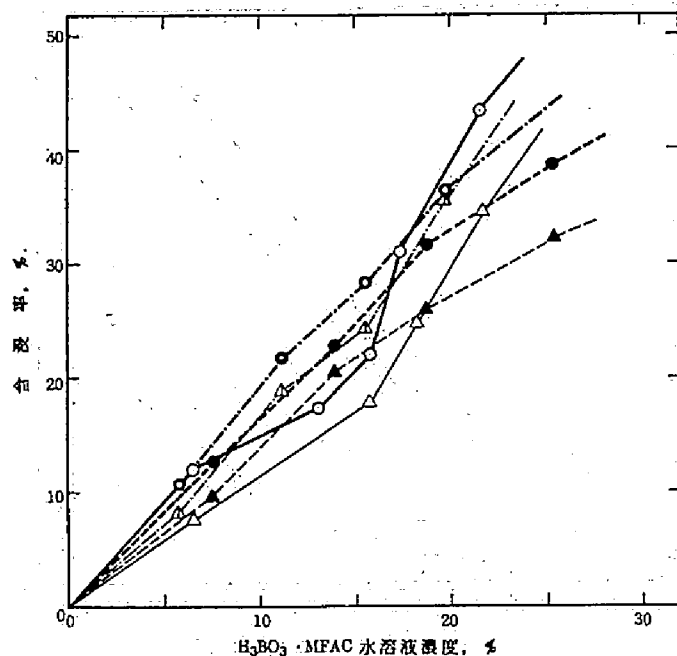


図 4-14. 濾紙およびヒノキスライストベニヤのMFAC 含浸率と処理液濃度の関係
○(△): 1.0 ●(▲): 2.0 ◎(△): 0.5 (H_3BO_3)/(M): 濾紙
(ヒノキスライストベニヤ)

の相異は顕著でない。一方、ヒノキスライストベニヤでは〔酸〕／〔M〕によって含浸率が異なり、 HBr 、 HCl 、 H_2SO_4 において〔酸〕／〔M〕が $0.5 > 1.0 > 2.0$ の順に低下した。

$\text{HCl} \cdot \text{MFAC}$ および $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MFAC}$ においては、濾紙の含浸率とヒノキスライストベニヤのそれとの間に顕著な差が認められなかった。

3・5 酸・MFACで処理された濾紙の赤外吸収スペクトル

図4・15および図4・16に $4000\text{ cm}^{-1} \sim 600\text{ cm}^{-1}$ における無処理濾紙および処理濾紙のIRスペクトルを示す。無処理濾紙のスペクトルは従来から知られているセルロースのそれを示し^{11~13)}た。

処理濾紙のIRスペクトルはセルロースに帰属する固有の吸収に加えて、処理によって導入された酸・MFACに帰属すると考えられるやゝ弱い吸収が認められた。すなわち、トリアジン環の伸縮振動に帰属する 1580 cm^{-1} の吸収¹⁴⁾、 $1580 \sim 1480\text{ cm}^{-1}$ に側鎖逆対称CN伸縮振動に帰属するブロードな弱い吸収¹⁴⁾および 1485 cm^{-1} に側鎖CN全伸縮振動に帰属する弱い吸収が認められた。

無処理濾紙の $1000 \sim 985\text{ cm}^{-1}$ にセルロースのC—OH伸縮振動に帰属する¹²⁾とされるショルダー型の弱い吸収がある。これに対し、処理濾紙では、この近傍の $1020 \sim 980\text{ cm}^{-1}$ に明確なショルダー型の吸収が増し、さらに 990 cm^{-1} に小さな吸収が生ずる。これらの $1020 \sim 1000\text{ cm}^{-1}$ のショルダー型吸収および $1000 \sim 980\text{ cm}^{-1}$ の小さな吸収またはショルダー型の吸収はs—トリアジン環の伸縮振動に帰属し^{14,15)}、さらにs—トリアジン環の面内変角振動に帰属する 790 cm^{-1} の弱い吸収¹⁶⁾が認められた。すなわち、図4・17に示す、 $\text{HCl} \cdot \text{MFAC}$ 処理濾紙および

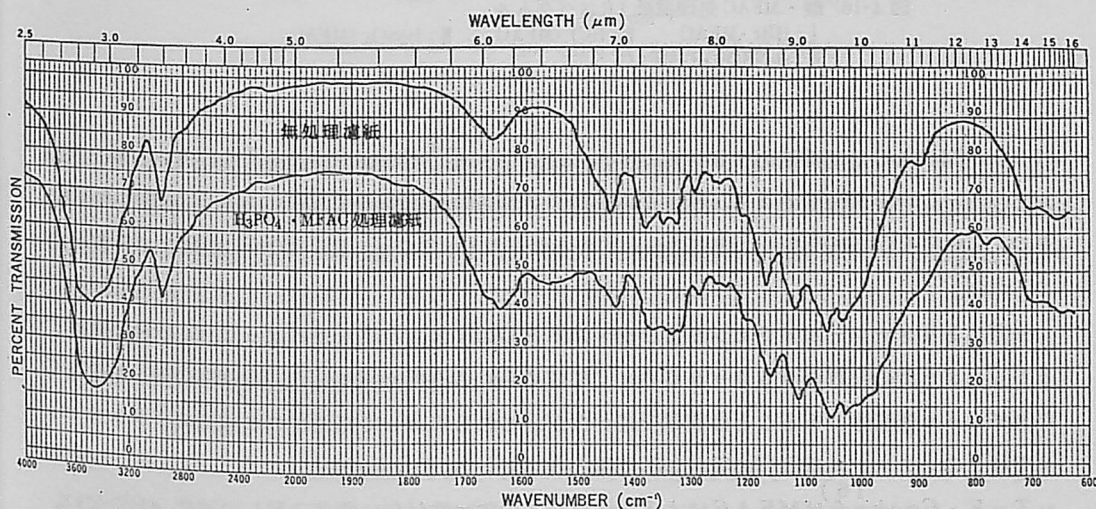


図4・15. 無処理および $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理濾紙のIRスペクトル

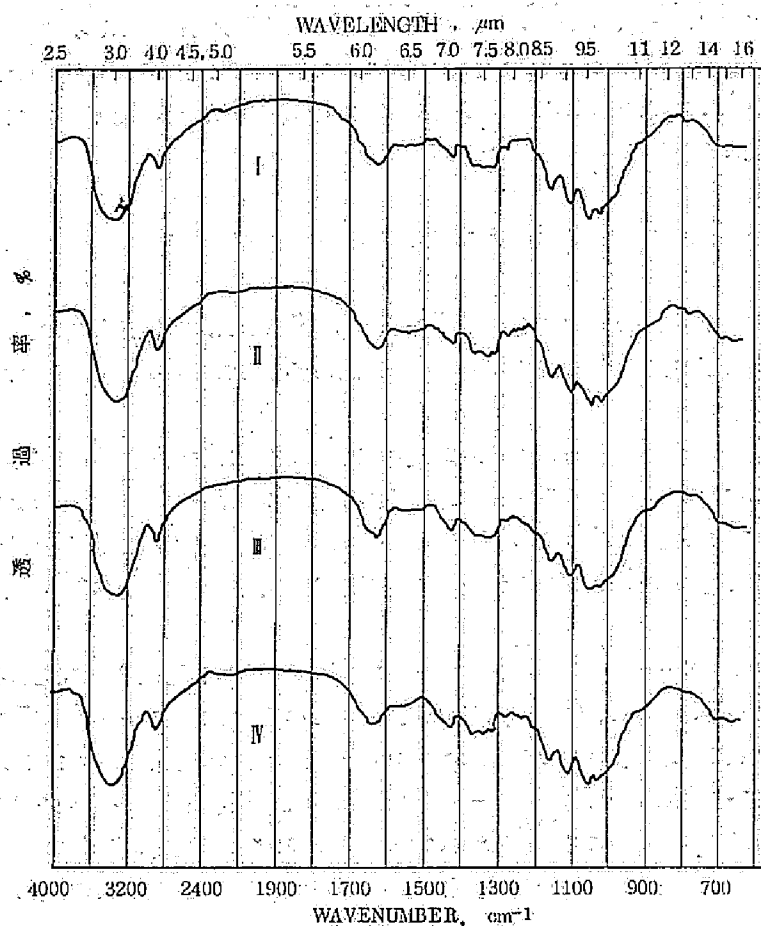


図4-16. 酸・MFAC処理濾紙IRスペクトル
 I: HBr·MFAC II: HCl·MFAC III: H₂SO₄·MFAC
 IV: H₂NSO₂OH·MFAC

HB r · MFAC処理濾紙のIRスペクトルには 815cm^{-1} にハロゲン固有の弱い吸収があり、Cl および Br の存在が確認できる。酸によると考えられる吸収は後述する $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ や $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MFAC}$ で処理された濾紙においてもそれぞれ H_3PO_4 、 H_3BO_3 に帰属する吸収が認められた。^{8,9)}

一方、トリメチロールメラミンおよび酸・MFACのIRスペクトルには $-\text{CH}_2\text{OH}$ に帰属するショルダー型の吸収が $950-900\text{cm}^{-1}$ に認められる(図4・18)。これらの酸・MFAC がメチロール誘導体であることは前章で述べたが、これらによって処理された濾紙のIRスペクトルではこのメチロール基固有の吸収が不明確となっている。

T. F. Cooks¹⁶⁾らはMFACによるセルロースの防黴性付与に関する詳しい研究をおこない、MF樹脂単独では $1.05-1.11\mu\text{m}$ ($952-901\text{cm}^{-1}$) のショルダー型吸収または弱い吸収が

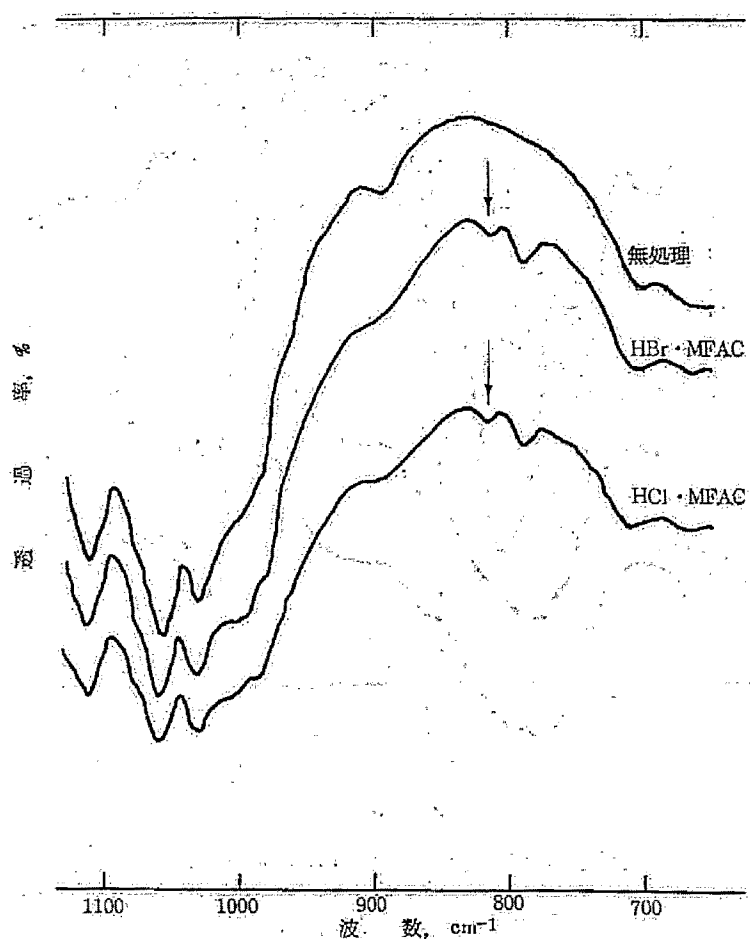


図4-17. 無処理セルロース、HBr・MFACおよびHCl・MFAC処理セルロース
IRスペクトル

存在するのに対し、MFAC処理セルロースではそれが消失していることを示した。彼らは、これをMFACとセルロースとの間の架橋結合生成の有無の判定基準としているが、この基準によれば、本実験においてもセルロースと酸・MFACの間に新たな架橋結合が形成されているものと判断することができる。

3・6 酸・MFAC処理濾紙の熱キュア

熱キュアをおこなった処理濾紙のうち、 $[\text{HBr}] / [\text{M}] \geq 2.0$ 、 $[\text{H}_2\text{SO}_4] / [\text{M}] = 1.0$ および $[\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH}] / [\text{M}] \geq 2.0$ の組成をもつMFACの処理液濃度が10%を超えるもので処理した場合、試料に灰褐色または茶褐色の変色が認められた。このような処理試片の

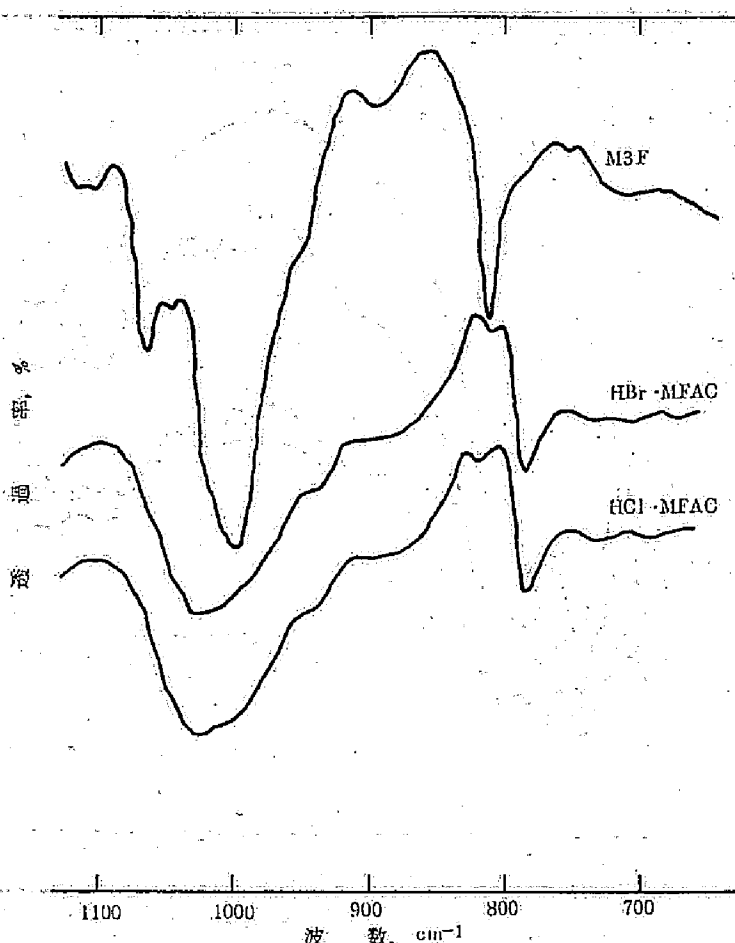


図4-18. トリメチロールメラミン(M3F), HBr·MFACおよびHCl·MFACのIRスペクトル

変色は強酸による劣化と加熱に伴う熱分解によるものと考えられる。

一方、代表的な酸・MFAC処理濾紙について、熱重量分析により、熱キュア時の酸および熱分解による劣化の影響をしらべた結果が図4・19である。

窒素気流下の無処理濾紙は28.8℃で熱分解を開始し、これに引き続き325℃から急速な熱分解をはじめ、390～400℃まで持続する。その時の重量減少率は72～75%に達し、後述するように、この重量減少に対応する分解生成物がセルロースの発炎燃焼に寄与する。これに対し、酸・MFAC処理濾紙の熱分解開始温度はいずれも低温側に移り、急激な熱分解によって放出される生成物は比較的少なく、発炎燃焼への寄与が低下している。処理濾紙の熱分解および無処理のそれについては後章において詳述するが、熱キュアによって変色のない $(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_4) / (\text{M}) = 1.0$ および $(\text{HCl}) / (\text{M}) = 2.0$ の組成をもつMFACで処理された濾紙の熱重量分析曲線をみる

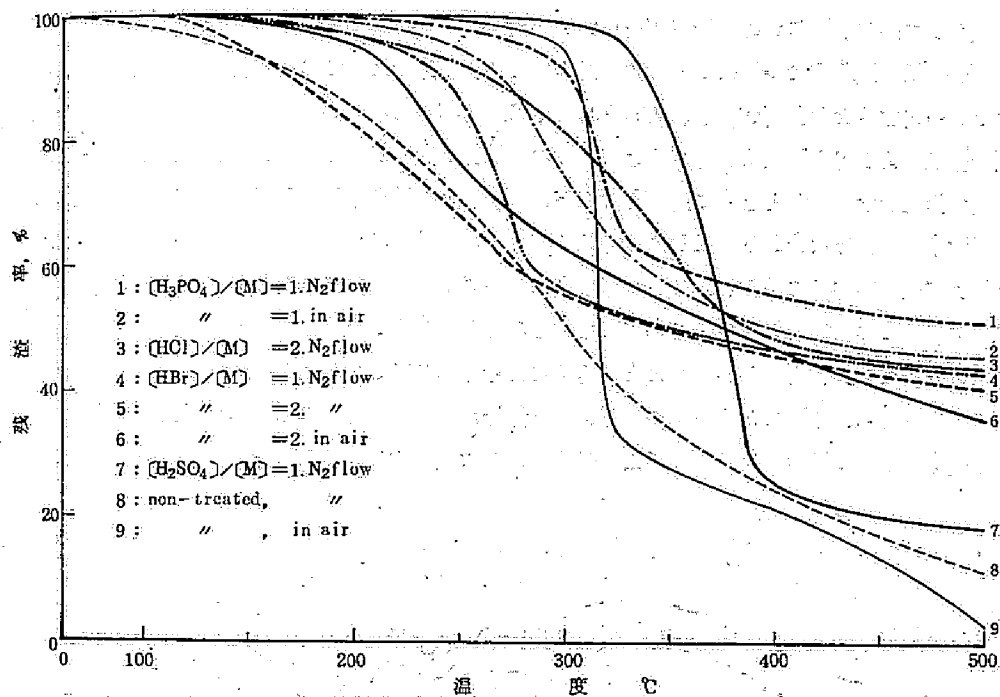


図4-19. 酸・MFAC処理濾紙の熱重量分析曲線図

と急速な熱分解開始温度は 295°C および 290°C で、無処理濾紙のそれよりも低温側にあるが、 $160\sim 200^\circ\text{C}$ における重量減少はさきわめて少なく、 160°C の熱処理による濾紙の減成は顕著でないと考えられる。これに対し、変色の著しい $(\text{HBr})/(\text{M})=2.0$ のMFACで処理された濾紙の熱分解開始温度はさらに低温側にあり、その熱重量分析曲線は、無処理濾紙とも異なり、また他の酸を含むMFAC処理紙のそれとも異ったパターンを示す。 160°C における重量減少率は 7.68% 、 200°C のそれは 15.4% に達し、熱キュアに相当する温度域における減成が認められる。

さらに、 $(\text{H}_3\text{PO}_4)/(\text{M})=1.0$ および $(\text{HBr})/(\text{M})=2.0$ の組成をもつMFACで処理された濾紙を空气中で昇温加熱したときの熱重量分析曲線を同図に併せて記載した。これによると前者の熱分解開始温度は窒素気流中に比較してさらに低温側に移るが、 160°C における重量減少はほとんどなく、また、 200°C におけるそれも 1.67% にとどまり、熱重量分析曲線のパターンも窒素気流中のそれとはほぼ同じで、熱重量分析の範囲では H_3PO_4 ・MFAC処理濾紙の熱酸分解挙動は熱分解のそれと大きな相異はないものと推定される。このように H_3PO_4 ・MFAC処理濾紙が、熱キュア温度近傍の温度域における熱酸分解に対して安定であるのに対し、HBrを含む試料では 70°C で熱酸分解を開始し、 160°C 、 200°C 、 300°C および 400°C

の重量減少率はそれぞれ7.3%、14.75%、47.50%および69.50%で、500℃ではその重量の89.5%を失った。200℃における重量減少率は $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理の約9倍に達し、熱キュアの温度域における減成が著しい。

セルロースの熱分解は一般に2つの分解過程をとり、上述のように無処理試料では280~400℃の第一の急速な熱分解があり、400℃以上にやゝ緩慢な分解があって、それぞれセルロースの発炎燃焼および表面燃焼に対応するとされているが、¹⁹⁾ 上述の $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ 処理セルロースの熱重量分析曲線は、昇温とともに直線的に低下し、セルロースの第2の熱分解のそれと類似した傾向を示す。このような $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ 処理セルロースの熱酸化分解反応はMFAC中のBrまたは HBr が比較的容易に遊離し、これが低温域においてセルロースに作用して脱水炭化を促し、炭素残渣の燃焼にみられる表面燃焼型の反応をおこなっているものと推定される。

熱重量分析の結果および熱キュアによる変色の度合から判断して最も劣化の著しい $[\text{HBr}] / [\text{M}] = 2.0$ の組成をもつMFACで処理された濾紙およびそれを熱キュアしたものゝIRスペクトルを図4・20に示す。これによると、熱キュアした試料では $1720 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ にショル

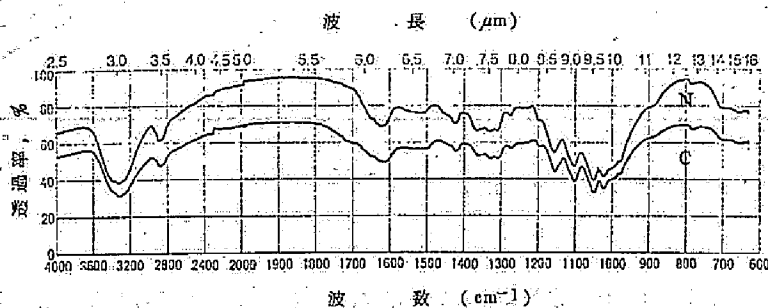


図4・20. $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ 処理濾紙 (N) と熱キュア濾紙 (C) のIRスペクトル

ダー型の吸収すなわちカルボニル基の生成にもとずくと考えられる吸収が認められ、同時に水酸基に帰属する 3350 cm^{-1} 近付の吸収が減少しはじめ、セルロース構造が熱崩壊の初期にあることを示している。²⁰⁾

以上の結果から、空気中の低温域で熱酸化分解反応がやゝ急な $[\text{HBr}] / [\text{M}] = 2.0$ および $[\text{H}_2\text{SO}_4] / [\text{M}] \geq 1.0$ の組成をもつMFACを除いて、一般に酸・MFAC処理濾紙の熱キュア温度域における減成は顕著でなく、本処理ではその熱キュアが160℃以下3.0分間以内であれば材料の顕著な劣化、減成はないものと判断された。

第4節 摘 要

濾紙および木材に対する酸・MFACの含浸処理において、MFACの含浸率が処理液濃度、 $[\text{F}] / [\text{M}]$ 、 $[\text{酸}] / [\text{M}]$ および酸の種類によって影響されるかどうかを検討し、IRス

クトルによって酸・MFACとセルロースとの間に結合の形成があるかどうかを検討した。また、熱キュアと減生の関係にも検討を加え、以下の結果を得た。

1. 常圧での濾紙およびヒノキスライストベニヤに対する酸・MFACの含浸率は処理液濃度とほぼ直線関係が示され、その濃度が高い程含浸率が増加した。
2. 減圧処理では低濃度処理液の場合の含浸率は常圧処理のそれと大差はないが、高濃度処理液では常圧処理に比べて著しく高い含浸率を示した。
3. ヒノキスライストベニヤ、吉野杉挽板およびラワン合板に対するMFACの保持率が酸の種類によって異なることが認められた。
4. 濾紙およびヒノキスライストベニヤに対する酸・MFACの含浸処理において $[F] / [M]$ が高い程含浸率が低下した。
5. 適正 $[酸] / [M]$ の範囲内においては含浸率に対する $[酸] / [M]$ の影響は少ない。
6. 試験片の厚さに若干の相異はあるが、減圧注入によるMFACの含浸率はベニヤ挽板 > 吉野杉挽板 > ラワン合板の順に低下した。
7. 酸・MFACで処理された試片にはいずれにも結晶の析出やパウダリング現象は認められない。
8. 処理濾紙のIRスペクトルからセルロースと酸・MFACとの間に新たな結合すなわち架橋結合の形成が推定された。
9. 160℃、30分間の熱キュアにおいて、 $[HBr] / [M] \geq 2.0$ および $[H_2SO_4] / [M] \geq 1.0$ の組成をもつMFACで処理された濾紙に減成が認められたが、これを除く処理では減成は顕著でなかった。

文 献

- 1) 里中聖一, 小林成吉, 川島靖宏, 北海道大学農学部演習林報告, 第25巻第1号 p.235, (1967)
- 2) 小枝幾久雄, 大野博茂, 波宏明, 紙学誌, 15, 470 (1959)
- 3) 砂波宏明, *ibid*, 14, 709 (1958)
- 4) T. Vickertstaff, Physical Chemistry of Dyeing (1954). p 183.
- 5) D. D. Gagliardi and A. C. Nuessle, Amex. Dyest. Repr., 39, 12 (1950).
- 6) J. K. Dixon, G. L. M. Christopher and D. J. Salley, Paper Trade J., 122, No. 20, 49 (1948).
- 7) J. K. Dixon, G. L. M. Christopher and D. J. Salley, Stanford Research Lab., American Cyanamid Co., 資料(私信) 1973.
- 8) 石原, 満久, 未発表, 第23回日本木材学会大会, 京都, (1973) にて口頭発表した。第11章参照
- 9) 石原, 満久, 未発表, 第24回日本木材学会大会, 東京, (1974) にて口頭発表した。

- 10) 石原茂久, 満久崇磨, 木材研究, No. 42, 13 (1967)
- 11) M. Tsuboi, J. Polymer Sci., 25, 159 (1957).
- 12) C. Y. Liang and R. H. Marchessault, *ibid*, 39, 269 (1959)
- 13) R. G. Zhibankoh, INFRAKRASNYE SPECTRY TSELYYULOLOGY I EE PROT-ZVODNYKH (Russ.), Nauka i Tekhnika Press (1964); Infrared Spectra of Cellulose and Its Derivatives Consultants Bureau (1966).
- 14) W. Jones, W. J. Orville-Thomas, Trans. Faraday Soc., 55, 209 (1959).
- 15) L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, (1958) p. 13.
- 16) T. F. Cooke, J. H. Dusenbury, R. H. Kienle and E. E. Lineken, Text. Res. J., 24, 1015 (1954).
- 17) 島内武彦, 益子洋一郎, 中西香爾, 赤外吸収スペクトル—理論と応用—第1集, (1960) 南江堂 p.83
- 18) 例えば, 松崎清一郎, 織物の樹脂加工, (1955), 丸善,
- 19) 例えば, F. L. Browne, and K. Tang, Fire Research Abstracts and Reviews, 4, 76 (1962).
- 20) 大谷杉郎, 工化, 62, 871 (1959).

第5章 酸・M F A Cで処理された木材および濾紙の防火性能*

第1節 緒言

材料の防火性能を評価するには着火、着火の難易、フラッシュ・オーバーに達する時間、発熱量、火炎伝播性、耐炎性、耐火性、ガスおよび煙の発生量、発生速度と毒性などが対象となり、したがって、燃焼性試験は着火性の測定、発熱性試験、展炎性の測定、発炎性および耐火(燃)性試験などに分けることができる。

材料の燃焼挙動には、材料の分子状態におけるmicro scaleの挙動、材料としての特性を示す量、すなわちグラム単位の物質としてのmicro scaleの挙動および部屋、家屋のような構造物としてのmass scaleの挙動というおおよそ3つの面が考えられるが、材料の防火性能は、一般に、材料のmacro scaleおよびmacro scaleとmass scaleの中間の挙動にもとづいて判定されることが多い。

本研究における防火剤の燃焼阻止作用の評価は、種々の現行試験法のうち、ASTM D777-4.6に準じておこなった。この試験法は比較的薄い試片を用い、これを垂直に保持し下端より強制着火するという特徴をもち、いわばきわめて苛酷な燃焼条件を用いており、そのためかなりの程度防火性能を具えた材料の評価に適している。また、燃焼阻止作用の重要な標識である着火性、展炎性、残炎、残じんが同一試験片を用いて簡単に観察、測定できる。煙の測定、毒性の判定などにはこの試験法は適当でないが、これについて上記の簡便性と再現性のよさにおいて十分に償うなわれているといえよう。なお、本研究において防火処理した試片は後述のようにほとんど煙を発生しない。

一方、木材および木質材料の防火処理の多くは、セルロースや木材の熱分解機構に直接作用するとされているB、P、S、^{102, 103, 116, 117, 93~99)}気相反応に關与して燃焼を阻止するとされているハロゲン、^{77~84)}Pに相乗作用をもつとされているNなどを含む無機塩類および有機化合物によるものであって、これらはすぐれた防火性能を有する反面、前者で処理された材料では材質の低下、^{114, 115)}防火性能の経時変化、¹¹⁴⁾材料表面への結晶の析出など建築材料として適正を欠くところがあり、後者では毒性や作業性、経済性などから木材防火剤として利用の限界がある。

本章では、上述の燃焼阻止作用を有する元素を含む酸を配合したM F A Cを第3章の方法によって調製して、易燃性の濾紙およびヒノキスライストベニヤを処理し、上述の燃焼試験により、M F A Cの保持率、酸の種類、 $[\text{酸}]/[\text{M}]$ 、 $[\text{F}]/[\text{M}]$ などが燃焼阻止におよぼす影響をしらべ酸・M F A Cの防火性能を厳正に評価することを目的とした。

なお、本酸・M F A Cは、第2章で述べたように、木材防火剤として最も重要されている $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7$

* 石原茂久、満久崇磨、木材研究、第42号、13(1967)、S. ISHIHARA and T. MAKU、Wood Research、No.52、72(1972)にこれの詳細を発表した。

HBr、 H_2SO_4 、 H_2NSO_2OH などの無機酸のアンモニウム塩のアンモニアの代りとしてMFACを導入して新しい防火剤の可能性を見出したものであって、それによる燃焼阻止効果も期待されるため、従来重用されている無機酸のアンモニウム塩によって濾紙、ヒノキスライズドベニヤを同様に処理して燃焼試験に供し、両者の防火性能を比較検討した。

第2節 実 験

2・1 試験片

第4章の2・2で述べた濾紙およびヒノキスライズドベニヤを用いた。

2・2 処理液の調製および試験片の処理

2・2・1 酸・MFAC

第4章で述べた方法によって調製された濃度、 $[酸] / [M]$ および $[F] / [M]$ の異なるMFACにより濾紙およびヒノキスライズドベニヤを第4章2・3の方法によって処理した。

これとは別に市販のトリメチロールメラミン（以下M3Fと区別してTMMと略記する）を用い、所定のモル濃度に調製した水溶液に対し種々のモル濃度の H_3PO_4 を添加して処理液を調製し濾紙を処理した。

酸として、ここでは、 H_3PO_4 、 H_3BO_3 、 H_2SO_4 、 H_2NSO_2OH 、HBrおよびHClの市販特級試薬を用いた。なお予備実験においてHIを使用し、HI・MFACにすぐれた防火性能のあることが認められたが、試験片の変色が著しく実用性に欠けるため本実験では除外した。

これらの酸・MFACは、高濃度水溶液を用いて処理した場合でも水溶性無機防火剤処理、尿素⁵⁴⁵⁶⁾リン酸法およびジシアングアミド・リン酸法^{56~58)}にみられるような処理材表面の薬剤析出は全く認められなかった。

浸漬および減圧注入処理の後処理も第4章2・3の方法に従った。

試片は後処理の後10.5℃の恒温乾燥器中において恒量に到達させ、処理前後の絶乾重量を測定し、未処理重量に対する重量差の百分率で保持率を求めた。

また、最小有効保持率は着火、残炎および残じんがなく炭化長が飽和する保持率をいうこととした。

試片は防火剤保持率測定の後、熱風乾燥器中において160℃、30分間の熱キュアをおこない、大気中で室温まで冷却した後、乾燥用シリカゲルを入れたデシケータ中に室温で48時間静置した。

2・2・2 無機酸のアンモニウム塩およびグアニジン塩

リン酸ニ水素アンモニウム $NH_4H_2PO_4$ 、リン酸水素ニアンモニウム $(NH_4)_2HPO_4$ 、リ

ン酸三アンモニウム $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、リン酸トリグアニジン $(\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2)_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 、臭化アンモニウム NH_4Br 、塩化アンモニウム NH_4Cl 、硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、スルファミン酸アンモニウム $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ 、およびホウ酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ のそれぞれの市販特級試薬の水溶液を調製し、2・2・1と同じ方法で試片に注入含浸した。

注入含浸処理の後処理および保持率の測定は2・2・1と同じである。

熱キュアはおこなわなかった。

2・3 燃焼試験

処理試片の防火性能を検討するためASTM D 777-46、"Standard Method of the Flammability Treated Paper and Paperboards" (以下ASTM D 777-46と略記する) に準じて燃焼試験をおこなった。本燃焼試験については別に詳細な報告⁵¹⁾をおこなった。

試片固定装置および燃焼試験装置は図5・1、写真5・1および写真5・2に示す。強制着火の炎の温度およびバーナ上部空間の温度分布は図5・2に示す通りであるが、炎の先端温度は常に $940 \pm 10^\circ\text{C}$ に維持された。この方法によれば、火炎が試片に接触する部分はもとよりバーナー上端より8 cmの位置すなわち試片下端より9 cmの位置ではセルロースの着火温度に達しており、その燃焼条件はきわめて苛酷なものである。

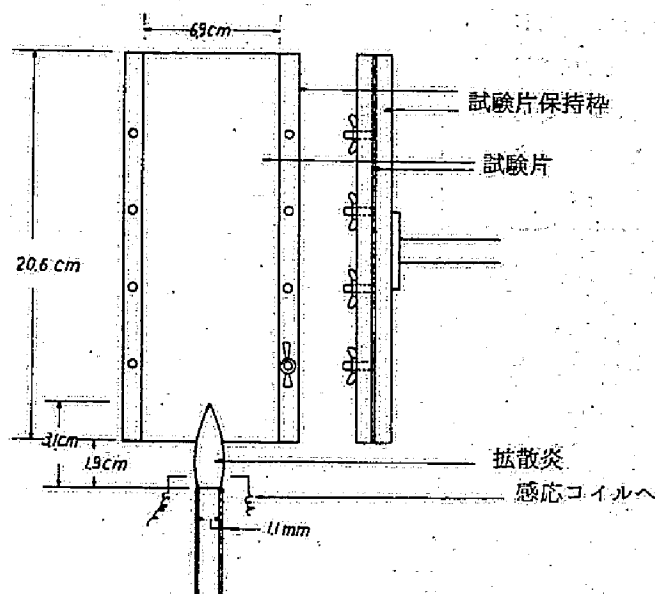


図5・1. ASTM D 777-46による試験装置と
試験片固定装置

試験条件はASTM D 777-46と同様であるが、本実験では規格のバーナより内径がやゝ太い11mmのものを用いたので、試験条件を設定するに当たり、それに先立って一応の燃焼試験をおこなった。そこにおける試片の燃焼の概要を記すと以下のようになる。

木材の着火と加熱温度の関係は図5・3に示される³⁷⁾が、本実験における加燃炎上部の温度分布は図5・2のようになり、試片下端の接炎部から約5cmまでの部分において多少の発火遅れ ignition lagがあっても、いずれも発火温度以上の加熱がなされ、材料が可燃性であるかまたは可燃性成分を含んでいれば容易に着火する。この着火によって生じた火炎はその熱の一部を未燃焼部に伝達して熱分解を惹起し、燃焼サイクルを完成する。このようにして燃焼は可燃性成分の存在する限り継続される。また、接炎とともに試片は着火して燃焼し試片上方への燃え上がりと同時に横方向への炎の拡がりが見られる。このようにして無処理濾紙の場合0.5～1.0秒

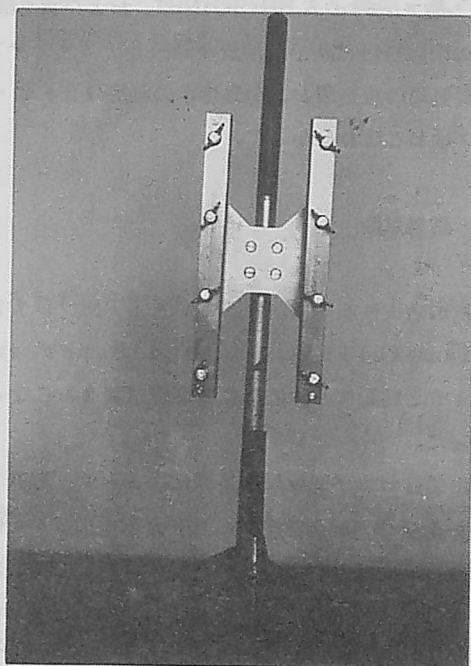


写真 5・1 ASTM D 777-46法 燃焼試験架台

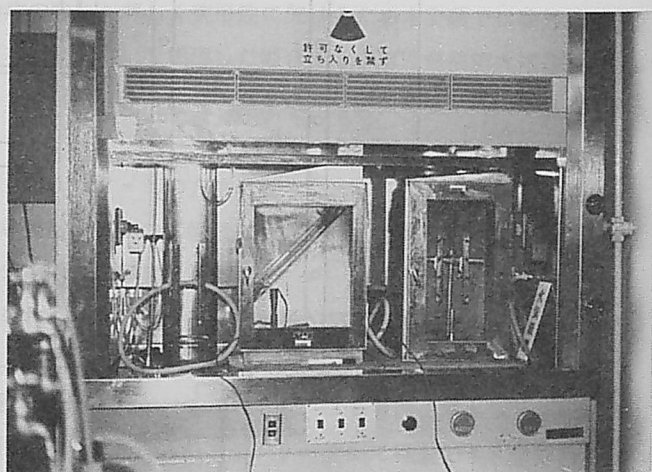


写真 5・2 ASTM D 777-46法 燃焼試験装置 (右)
およびJIS A 1322法 燃焼試験装置 (中)

の接炎で着火し、それに続く発炎燃焼は10秒前後で終了した。また、発炎燃焼終了の後5～15秒間の残じんにより試片は完全に灰化してもとの形状を失った(写真5・3のB)

無処理ヒノキスライストベニヤの着火時間は濾紙のそれよりやや長く1.5～2.0秒の強制着火を必要としたが着火後の燃焼は濾紙のそれと同様大きな炎を形成して激しく燃えた。残じんは15～25秒で濾紙のそれより長い、濾紙の燃焼と同様完全に灰化して試片の原形を保持するとはなかった。(写真5・3のA)なお図5・3の550℃、600℃および700℃における発火遅れはそれぞれ8秒、6秒および3秒であるのに対し、本実験では、濾紙、ヒノキスライストベニヤともに、ほぼ接炎と同時に着火し、発火遅れは0.5～2.0秒にとどまった。

一方、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

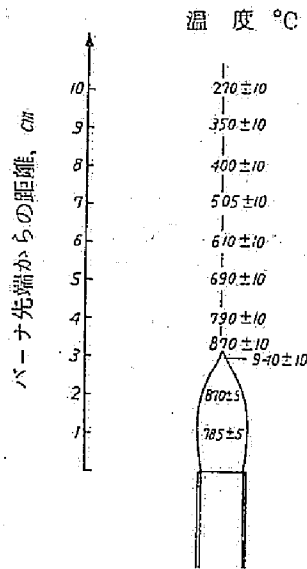


図5・2. 供試バーナの炎の温度およびバーナ上の温度分布

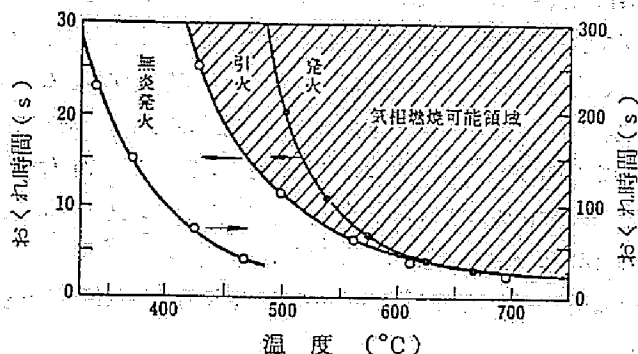


図5・3. 木材の着火と加熱温度³⁷⁾

41.)

を最少有効保持率以上に含浸させた濾紙とヒノキスライズベニヤを本実験に供した場合、両者はともに発炎燃焼を示さなかった。また、接炎時間を延ばすにつれて炭化長が伸びるが10秒前後からはほぼ一定の炭化長となった。なお、炭化長は図5・4のようにして測定した。新しくTAPPI Standardに提案された²³⁾ASTM D777の炭化長測定方法によれば、本実験の結果より炭化長は1.5~2.0 cm短縮される。

さて、バーナ上の温度分布からみて、その材料に延焼性の炎が形成されない限り、10秒以上の長時間接炎をおこなっても炭化長は伸びないであろう。また、防火効果がやや低い試片の場合、着火して、試片上方向への燃焼がある。これはバーナ上10cmの位置で270~300℃の温度が与えられているので、熱分解により可燃性ガスを生じた場合、可燃性混合気流の形成される範囲において発炎燃焼を伴うものと考えられ、その分だけ炭化長は伸びるものと考えられる。しかしながら、この発炎燃焼は接炎後3~6秒までであって10秒以後では認められず炭化長に影響を与えない。(写真5・3のE~F)

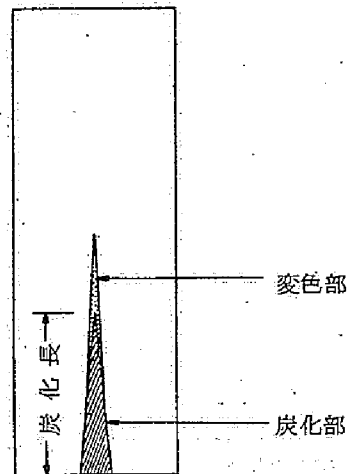


図5・4. 供試試験片の炭化長および変色部

さらに防火性能の低い試片はASTM D777の規定する12秒間の接炎時間以内に発炎燃焼によって試片上端まで炭化する場合と一定時間の残炎を示す場合がある。(写真5・3のC、D) この後、防じん性のない試片では残じんによって灰化する。このことから炭化長を伸ばすには強制着火後、試片自体の燃焼が必要であり、炭化長の長短は薬剤の防火効果の度合によって示される。すなわち、防火効果の顕著な試片では強制着火による試片自体の燃焼はなく、炭化するにとどまる。反面、防火効果のないものは発炎燃焼を阻止し得ず、試片全体に発炎燃焼を拡大することになる。このような結果から判断して、本実験での接炎(強制着火)時間はASTM D777に規定されていると同様に12秒間が適当であると考えられる。燃焼試験に供した試片の一例を写真5・3に示す。

次いで、本実験において防火性能の最大の標識となった炭化長と防火性能の関係は以下のようになる。

(NH₄)₂HPO₄ 処理濾紙およびヒノキスライズベニヤの防火性能は着火時間(発火遅れ)、

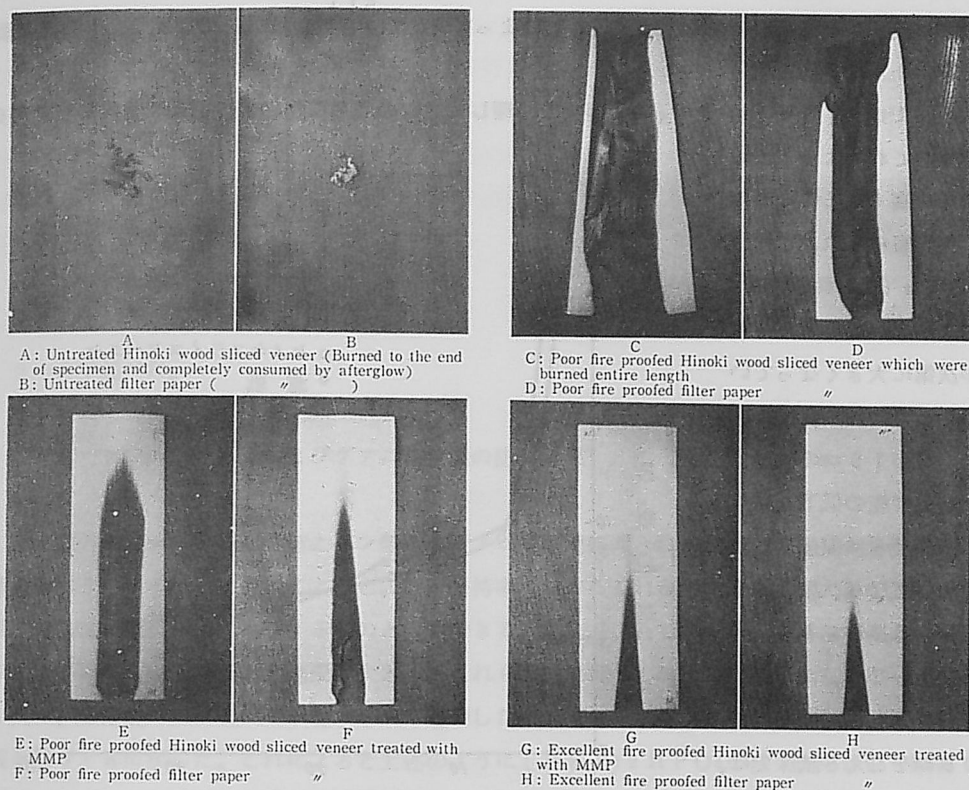


写真5・3， 燃焼試験に供した試験片の形状

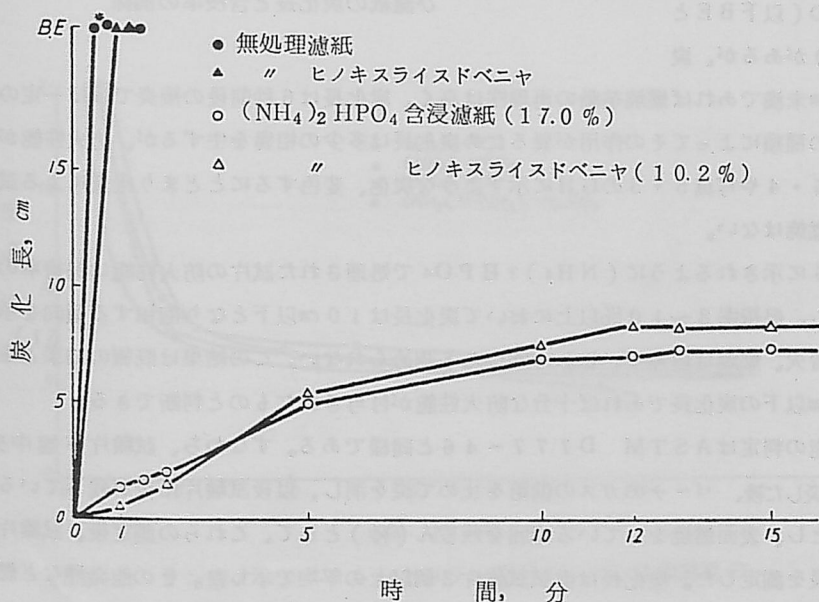


図5・5. 無処理および (NH₄)₂HPO₄ 処理試験片に対する接炎時間と炭化長の関係

残炎、残じんおよび炭化長を測定することによって評価でき⁵¹⁾、無処理試片の燃焼挙動との間に顕著な差があることは上述した。

こゝでは、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の水溶液で処理した試片の薬剤保持率と炭化長の関係を図5・6に示す。これによると、保持率が高くなるに従い炭化長が短縮され、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 保持率の増加にともない燃焼阻止作用が次第に大きくなることがわかる。また、炭化長が1.5 cmの試片では防火性能の低下を示すが、接炎6秒前後でこの炭化長となり、以後接炎時間を延長しても炭化長は増加しない。さらに保持率が低下し、炭化長が1.8 cmをこえる試片では、接炎と同時に展炎が認められ、試片上端にまで炭化するもの(以下BEと略記する)があるが、炭

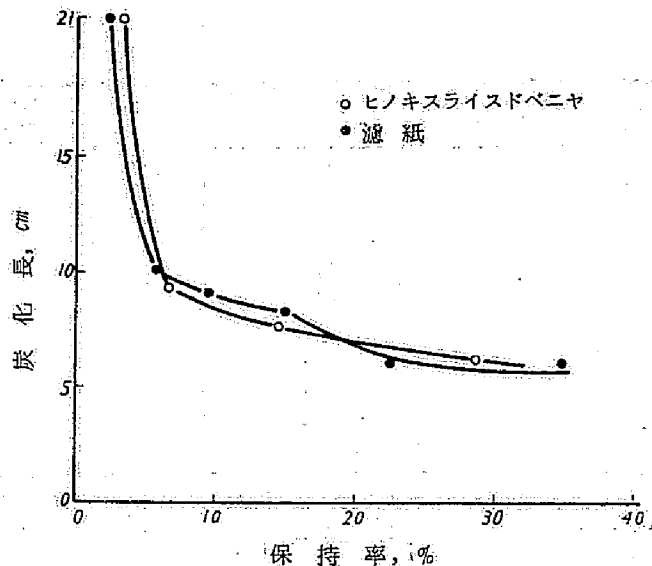


図5・6. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 処理ヒノキスライストベニヤおよび濾紙の炭化長と保持率の関係

化長1.8 cm未満であれば燃焼挙動の再現性は高く、炭化長は6秒前後の接炎ではほぼ一定の値を示す。防火剤の種類によってその作用が異なるため炭化長は多少の相異を生ずるが、防火性能が十分な試片では図5・4や写真5・3のG-Hに示すような炭化、変色するにとどまり接炎による試験片自体の着火、燃焼はない。

図5・6に示されるように $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ で処理された試片の防火性能は保持率の増加とともに向上し、保持率8~10%以上において炭化長は1.0 cm以下となり飽和する傾向を示し、試験片自体の着火、燃焼は皆無で、しかも残じんも認められない。この結果は既報の結果ともよく符合し、1.0 cm以下の炭化長であれば十分な防火性能が付与されたものと判断できる。

防火性能の判定はASTM D-777-46と同様である。すなわち、試験片下端中央部より12秒間接炎した後、バーナのガスの供給を止めて炎を消し、以後試験片に炎が残っている時間を接炎(秒)とし、表面燃焼をしている時間を残じん(秒)として、これらの測定後、試験片をとりはずし炭化長を測定した。炭化長は供試試験片3個以上の平均で示した。その他発煙など燃焼挙動を観察した。

2・4 元素分析

第12章で述べる方法によった。

第3節 結果と考察

3・1 無処理試験片の燃焼挙動

2・3で述べた。

3・2 アンモニウム塩およびグアニジン塩の防火効果

リン酸のアンモニウム塩3種とリン酸トリグアニジンで処理された濾紙の炭化長と薬剤保持率の関係を図5・7に示した。図によると、同一保持率におけるこれらの炭化長には大きな差異はなく、ほぼ同様な燃焼阻止作用を有するものと判断できる。炭化長のみで防火性能を評価するとこれらの中では $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の効果が大きく、これらの結果は多くの既応の結果ともよく一致する。

次に、無機酸のアンモニウム塩水溶液で処理したヒノキスライストベニヤの炭化長と保持率の関係を図5・8に示した。これによると上述のように $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の防火作用が最も顕著で、 NH_4Br 、 $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ が $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ とほぼ程度の防火性能をもち、次いで $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4I が良好な性能を示した。これに対し、 NH_4Cl の燃焼阻止作用はかなり低く、

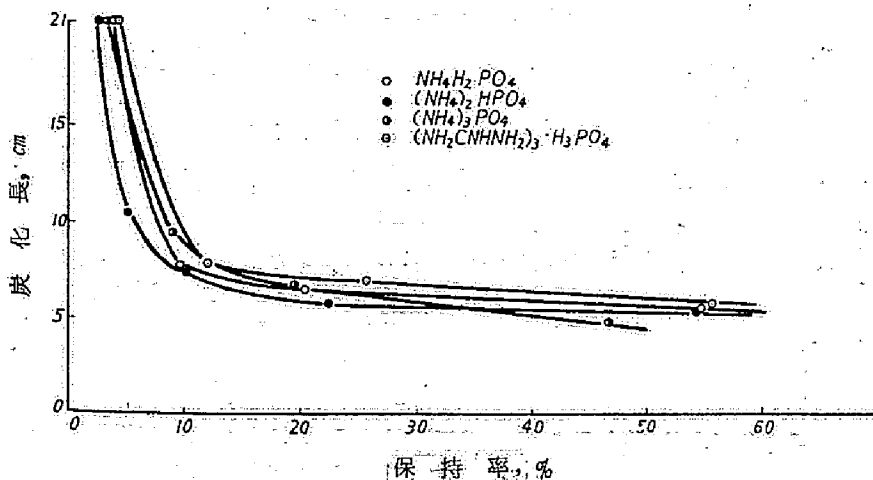


図5・7. リン酸アンモニウムおよびリン酸グアニジン処理濾紙の炭化長と保持率の関係

また、 $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の防火性能は皆無であった。

同様にアンモニウム塩で処理した濾紙の炭化長と塩の保持率の関係を図5・9に示した。これによると濾紙の着火、燃焼に対するアンモニウム塩の抑制作用はヒノキスライストベニヤに対するそれとほぼ同じであるが、 NH_4Cl で処理した濾紙では試験片表面に NH_4Cl の結晶が多量に析出する6.5%以上の保持率であっても、着火、燃焼を阻止することができなかった。ハロゲン化アン

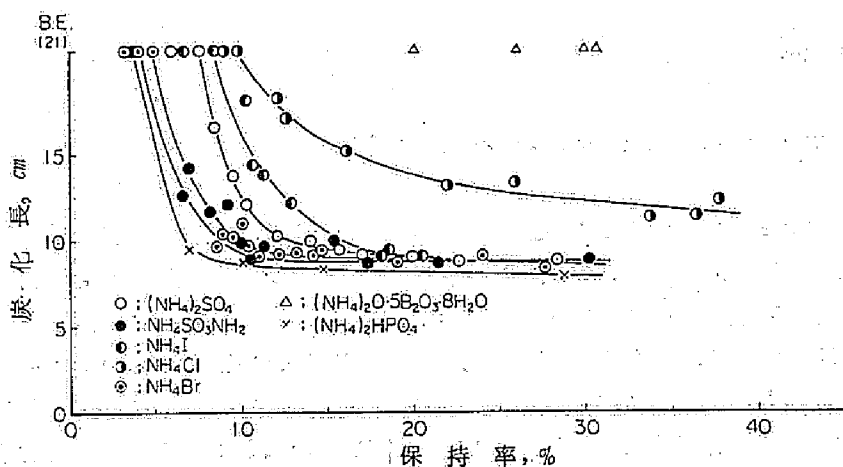


図5・8. 無機酸のアンモニウム塩処理ヒノキスライストベニヤの炭化長と保持率の関係

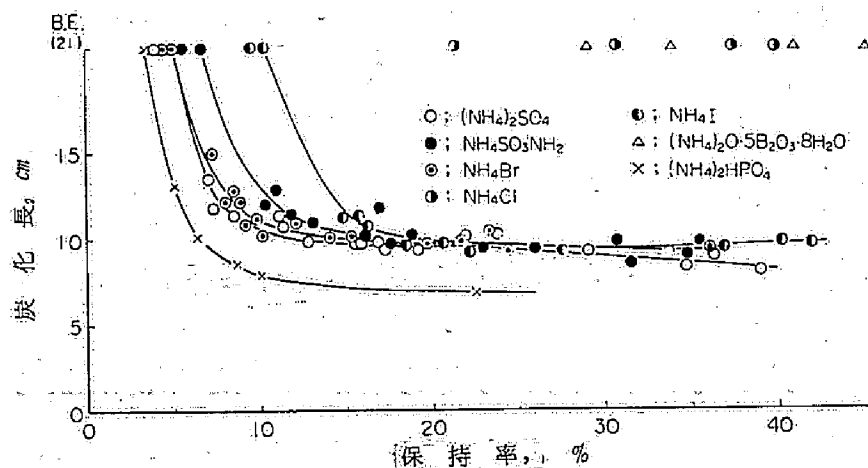


図5・9. 無機酸のアンモニウム塩処理濾紙の炭化長と保持率の関係

モニウムの防火性能は $\text{NH}_4\text{Br} > \text{NH}_4\text{I} > \text{NH}_4\text{Cl}$ の順に低下し、これは既^{63,64,105,106)}の結果ともよく一致する。

以上の結果から、濾紙およびヒノキスライストベニヤの着火、燃焼に対するアンモニウム塩の抑制作用はともに $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 > \text{NH}_4\text{Br} > \text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{I} > \text{NH}_4\text{Cl} \gg (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の順に低下することがわかった。この結果は他の試験法によって報告されている木材やセルロース材料に対するアンモニウム塩の防火効果と^{60,63,64,105~109)}きわめてよい一致をみた。

3・3 酸・MFACの防火効果

3・3・1 処理時間の炭化長の関係

5種類のモル濃度の $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 水溶液で処理した濾紙の炭化長と浸漬時間の関係を図5・10に示したが、7分間の浸漬処理でそれぞれの保持率に対応する炭化長が与えられており、第4章において述べた浸漬時間と含浸率の関係と符合する。また、同図において、0.5モル以上の濃度の処理ではほぼ一定の炭化長となり、 $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 1.0$ 、 $[\text{F}] / [\text{M}] = 4.0$ の組成をもつMFAC水溶液処理による濾紙の燃焼阻止作用は0.25~0.5モル/lで飽和点に達する。

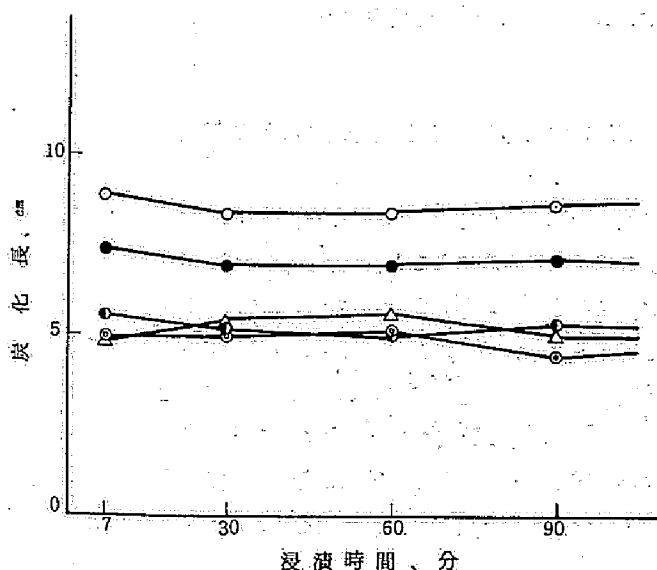


図5・10 濾紙による $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 水溶液浸漬時間と炭化長の関係

○: 0.05mol/l ●: 0.10mol/l ⊙: 0.50mol/l
 ●: 1.00mol/l △: 2.00mol/l $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC} ([\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}]=1.0, [\text{F}]/[\text{M}]=4.0)$

つぎに、ヒノキスライストベニヤの浸漬時間と保持率および炭化長の関係を示したのが図5・11である。これによると、ヒノキスライストベニヤに対する $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の保持率は5分間の浸漬時間で飽和することが認められる。

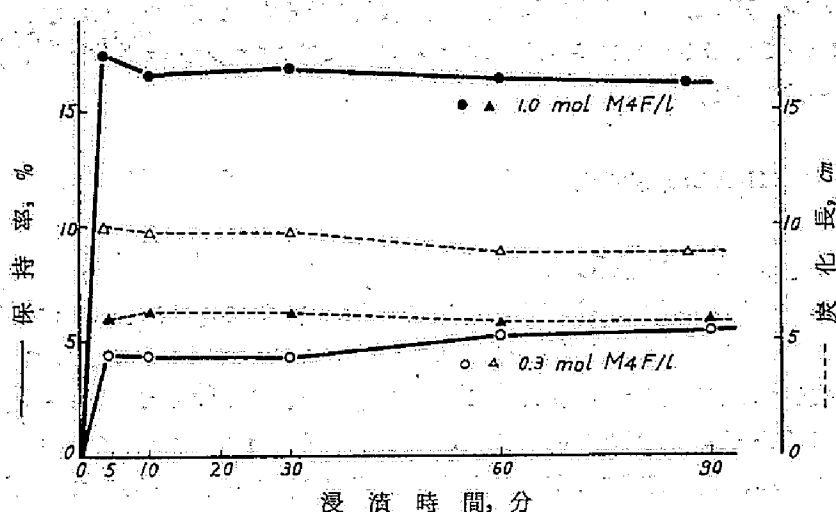


図5・11. ヒノキスライストベニヤによる $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 水溶液の浸漬時間と保持率および炭化長の関係

3・3・2 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の $[\text{F}] / [\text{M}]$ が炭化長におよぼす影響

$[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 1.0$ で、 $[\text{F}] / [\text{M}]$ が1.0、2.0、4.0および6.0のMFACの保持率と炭化長の関係を図5・12に示す。これによると、 $[\text{F}] / [\text{M}]$ の相異によって炭化長—保持率の關係に顕著な差がない。この結果は、第3章で述べたように、 $[\text{F}] / [\text{M}] \geq 3.0$ のMFACの場合、酸の添加によって $[\text{結合F}] / [\text{M}]$ が2.2~2.5 ($\text{M} 2.2 \sim 2.5 \text{ F}$)に収斂し、2.2~2.5のメチロール基またはメチレン結合を含むMFACを生成したと符合する。

また、A. C. Nuesleらはセルロースのリン酸エステル化による防火処理の場合、防火効果の良否には N / P が著しい影響をおよぼし、この値が高いものが効果的であると述べており、この点本小節の実験では N / P に変化がないため防火効果に顕著な差を生じなかったものと考えられる^{52,53)}。

同一保持率の濾紙とヒノキスライストベニヤの炭化長を比較するとM1F~M6Fのいずれの処理の場合も後者が短かく、すぐれた結果を示し、また濾紙、ヒノキスライストベニヤともに、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ で処理されたそれよりすぐれた性能を示した。⁵¹⁾

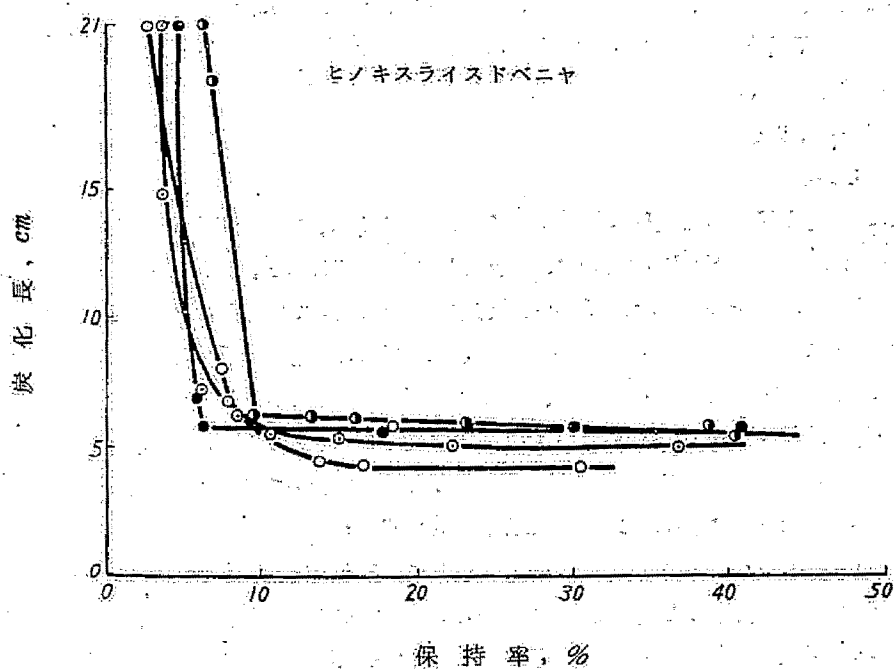
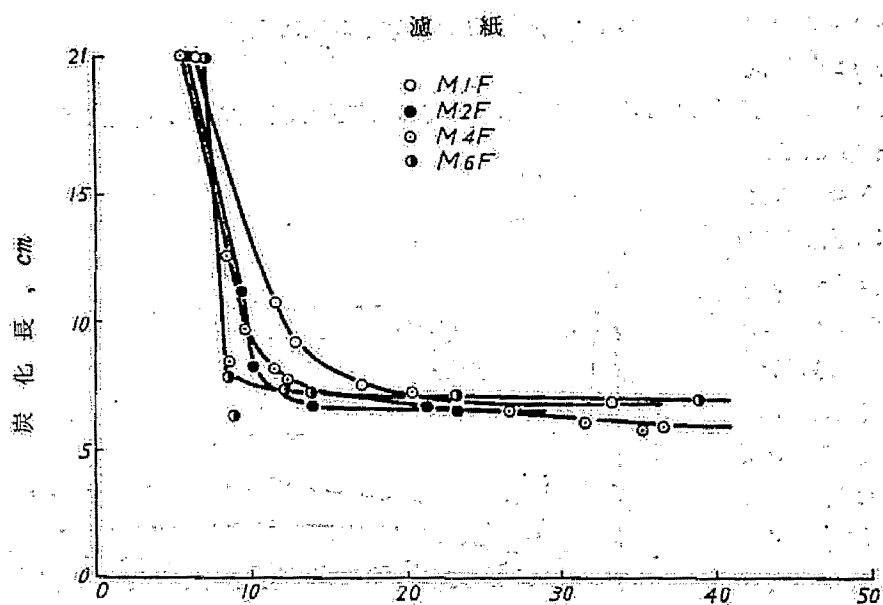


図 5・12, $(F)/(M)$ の異なる $H_3PO_4 \cdot MFAC$ ($(H_3PO_4)/(M) = 1.0$) で処理された濾紙およびヒノキスライストベニヤの炭化長と保持率の関係

3・3・3 酸の種類および〔酸〕／〔M〕が炭化長に及ぼす影響

1) リン酸の効果

図5・13は処理液におけるTMM濃度、 H_3PO_4 濃度が炭化長に与える影響を示す。これによると〔 H_3PO_4 〕

／〔M〕=0すなわ

ちTMM単独処理の

場合、1.0モル／ l

(保持率で約40%

第4章参照)以下の

水溶液で処理した場

合では防火効果はほ

とんどなく、2.0モ

ル／ l (保持率で約

75%)の水溶液で

処理した試片で炭化

長は15.5cmとなり

わずかに難燃性を示

すにすぎず、TMM

単独では濾紙の着火、

燃焼を阻止すること

はむづかしい。

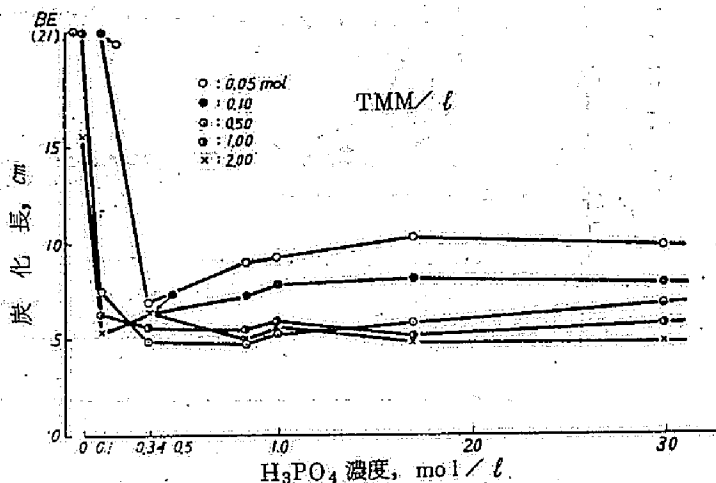


図5・13. TMM水溶液に対する H_3PO_4 の添加が処理濾紙の防火性能におよぼす影響

これに対し、MFACは〔 H_3PO_4 〕／〔M〕が高くなるに従い保持率も増加し、同時に防火性能はきわめてわずかの H_3PO_4 の添加で顕著に向上する。すなわち、0.50～2.00モル／ l のTMM水溶液では0.1モル／ l の H_3PO_4 を添加することによって炭化長は8cm以下となり、また0.05～0.10モル／ l (1.0～2.1%)の希釈されたTMM水溶液の場合でも、0.34モル／ l の H_3PO_4 を添加することによって炭化長を1.0cm以下とすることができる。

次いで、〔F〕／〔M〕=4.0で〔 H_3PO_4 〕／〔M〕=0.227、0.50、1.0、2.0および4.0の組成をもつMFACで処理された濾紙およびヒノキスライドベニヤの炭化長と保持率の関係を図5・14 a～eに示す。これによると、〔 H_3PO_4 〕／〔M〕が1以下(すなわち高N/P)の場合のものがバラツキが小さく、この値が1以上になると炭化長にかなりのバラツキが認められるが、5%未満の保持率でも炭化長10cm以下となり、すぐれた効果を示した。〔 H_3PO_4 〕／〔M〕=4.0の組成をもつMFACで処理された試片では保持率3%で10cm以下の炭化長を示した。また、この保持率のヒノキスライドベニヤ、濾紙はともに着火、燃焼はなく、したがって炭化も残じんも認められなかった。

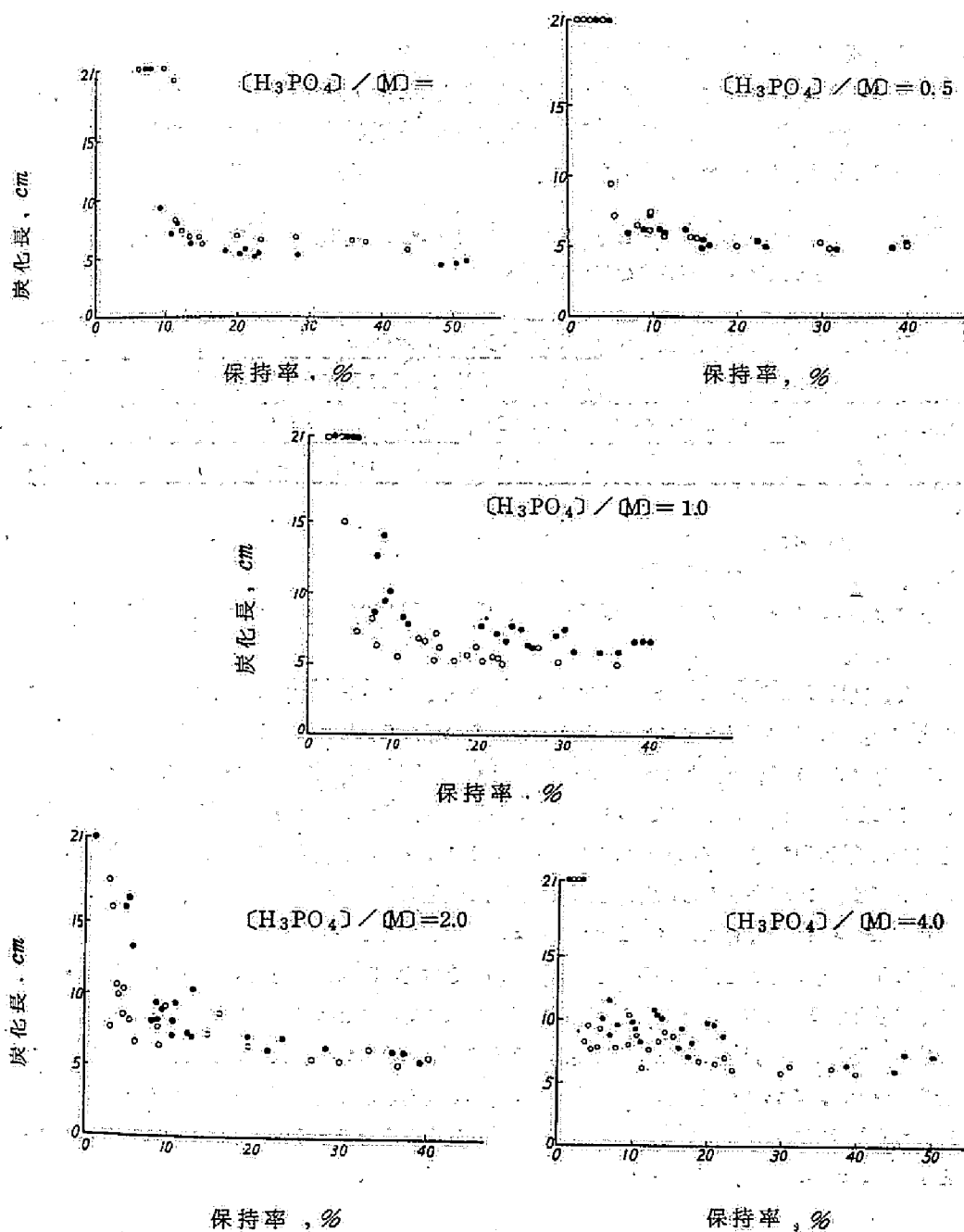


図 5・14. $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{MFAC}$ の異なる H_3PO_4 -MFAC で処理された
濾紙およびヒノキスライスドベニヤの炭化長と保持率の関係

2) $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の最小有効保持率

ヒノキスライズドベニヤおよび濾紙の燃焼を完全に阻止できる最小必要保持率を表5・3に示す。保持率は同一処理ロット3試片の平均値である。なお、平均炭化長が10 cm以下であっても、これを超える試片を含むグループは除外した。

表5・3 ヒノキスライズドベニヤ、濾紙の発炎燃焼および表面燃焼を完全に阻止するに必要な $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の最小保持率

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MF}$ 縮合物組成 (mol 比)		$[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 1.0$				M 4 F				
		M1F	M2F	M4F	M6F	0.227*	0.50*	1.00*	2.00*	4.00*
最小有効保持率	ヒノキスライズドベニヤ	6.3	5.4	5.6	8.0	11.2	5.2	5.6	3.0	3.2
(%)	濾紙	12.0	9.6	7.0	7.5	9.2	6.1	7.0	7.2	6.3

* $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}]$

表によれば、3・3・2で述べたように、 $[\text{F}] / [\text{M}]$ の相異による最小必要保持率の相異は顕著でない。

また、 $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}]$ が高くなるに従い、一般にヒノキスライズドベニヤでは防火効果は向上する。ヒノキスライズドベニヤの場合、最も低い保持率を与える $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 2.0$ のN/Pは3.0でA. C. Nuessle^{52,53)}らが尿素・リン酸法によって示した適正值、N/P=1.0~2.0に比較的近いが、S. B. Sello⁶²⁾らの示したN/P=2.0とは異なる結果を示した。一方、濾紙では $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 0.5$ (N/P=1.2) が最も効果的で、 $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 4.0$ がこれにつきN/Pと燃焼阻止作用の関係は明確でない。

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ はヒノキスライズドベニヤに対して3.0~11.2%の保持率で6 cm前後の炭化長なり、濾紙のそれも同様な傾向を示す。このことは他の防火剤が通常10~20%以上の保持率を必要とするのに対し、その最小有効保持率はかなり低いことになる。また、この保持率の試片では接炎と同時に接炎部とその上部に炭化を生ずるが、着炎はなく、従って残炎、残じんはともに認められない。これより保持率が低いBE試片であっても、本実験の範囲で $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理したものはすべて残じんがないので、表面燃焼を完全に阻止できる保持率は1%にも達しないことが結論される。

3) ホウ酸の効果

$\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MFAC}$ 水溶液が不安定であることはすでに前章で述べたが、 $[\text{H}_3\text{BO}_3] / [\text{M}]$ が2.0、1.0、および0.5の組成をもつMFACおよび $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ で処理したヒノキスライズドベニヤの炭化長と保持率の関係を図5・15に示す。これによると $[\text{H}_3\text{BO}_3] / [\text{M}] = 2.0$ の組成をもつMFACを除き、ヒノキスライズドベニヤの着火、燃焼に対する抑

作用はない。また、 $[\text{H}_3\text{BO}_3] / [\text{M}] = 2.0$ のMFACを用いて処理したヒノキスライドベニヤに炭化長10 cmの防火性能を付与するに必要な保持率は2.5%以上で、木材の着火、燃焼に対する抑制作用は十分でないと考えられる。このことは $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MFAC}$ 単独を木材の防火剤として用いることは適当でないことを示している。

上と同様に処理した濾紙の燃焼試験の結果を図5・16に示す。これによると H_3BO_3 のアンモ

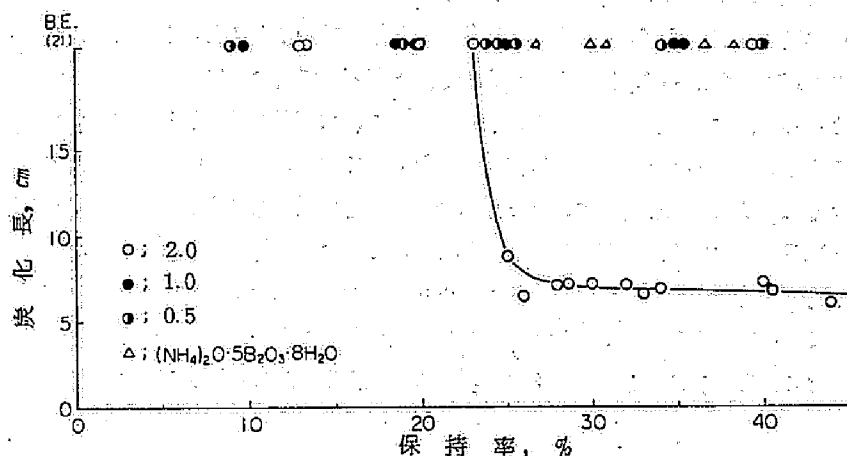


図5・15. $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MFAC}$ 処理ヒノキスライドベニヤの炭化長と保持率の関係、(記号に付した数字は $[\text{H}_3\text{BO}_3] / [\text{M}]$ である)

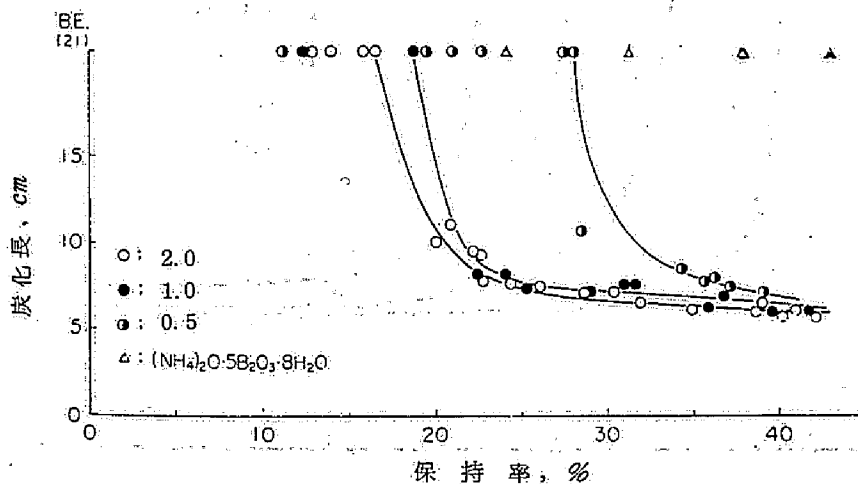


図5・16, $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MFAC}$ 処理濾紙の炭化長と保持率の関係
(図中の記号の数字は $[\text{H}_3\text{BO}_3] / [\text{M}]$ である)

ニウム塩 $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の保持率が 4.5 % をこえ、試片表面にその結晶を析出する高保持率であっても BE で、3・2 で述べたように濾紙、ヒノキスライストベニヤの着火、燃焼に対する $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の抑制作用は皆無であった。

一方、 $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MFAC}$ で処理された濾紙の防火性能はヒノキのそれと異なる傾向が認められた。すなわち、 $[\text{H}_3\text{BO}_3] / [\text{M}]$ が 0.5 であっても燃焼抑制効果が認められる。その比が高くなるに従い防火効果を増すが、濾紙の着火、燃焼に対する抑制効果は十分でなく、発炎燃焼を完全に阻止するに要する $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MFAC}$ 保持率は 22.5 ~ 24.6 % である。このように防火性能が低いのは H_3BO_3 の脱水作用が H_3PO_4 のそれに比較して顕著でないことによるものと考えられる。このことから H_3BO_3 を含む一般の含ホウ素化合物を防火剤として用いる場合相乗効果を示す助剤の併用が必要となる。すなわち、すでに別に報告した¹¹²⁾ように、本 MFAC に対してアルカリ金属を併用することにより、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ に相当するきわめてすぐれた防火性能が得られる。図 5・17 に示すように、その防火性能はアルカリ金属の原子番号の低いもの程高く、 LiOH を配合した $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MFAC}$ の最小有効保持率は約 5 % で、この時の B 保持率は 0.25 % となる¹¹²⁾。また、図に示す最小有効保持率の MFAC に占めるアルカリ金属の保持率は Li で 0.1 %、Na で 0.9 %、K で 2.0 %、Cs で 7.0 % であった¹¹²⁾。また、 $[\text{アルカリ金属}] / [\text{B}]$ が高くなるに従い防火性能は飛躍的に向上し、反面防じん性能は低下する。この防災機構と防じん性付与については別に発表¹¹³⁾した。

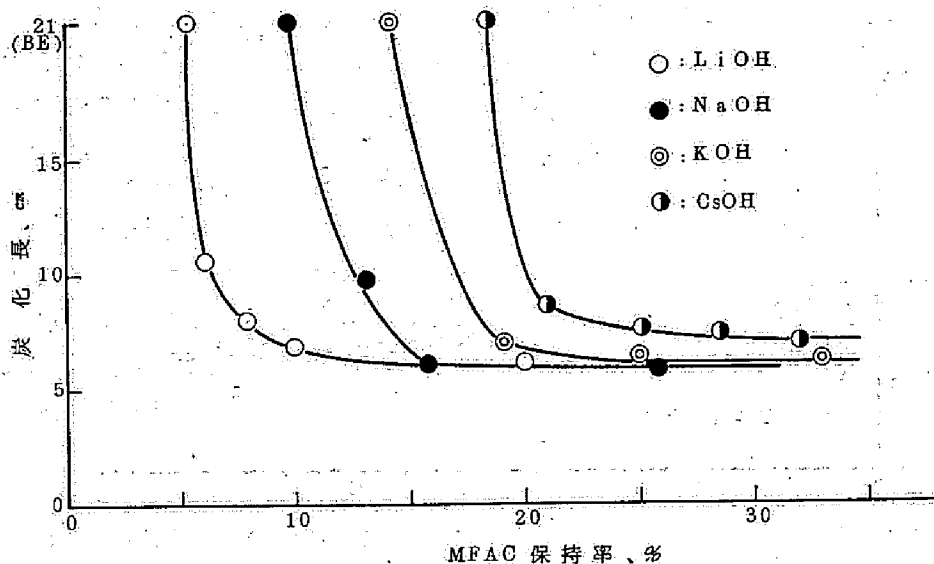


図 5・17 $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot$ 水酸化アルカリ・MFAC 処理ヒノキスライストベニヤの炭化長と MFAC 保持率の関係
($[\text{H}_3\text{BO}_3] : [\text{水酸化アルカリ}] : [\text{M}] = 1 : 0.5 : 1$)

4) 臭化水素酸の効果

$[\text{HBr}] / [\text{M}]$ が異なる $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ および NH_4Br によって処理したヒノキスライストベニヤおよび濾紙における保持率と炭化長の関係を図5・18および図5・19に示す。

これらによればヒノキスライストベニヤ、濾紙ともに $[\text{HBr}] / [\text{M}]$ が高くなるに従い防火性能は向上する。

$[\text{HBr}] / [\text{M}] \geq 1.0$ の組成をもつ MFAC で処理されたヒノキスライストベニヤと濾紙は上述の $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ に匹敵する防火性能を有する。すなわち、 $[\text{HBr}] / [\text{M}] = 2.0$ のそれで処理されたヒノキスライストベニヤおよび濾紙の場合、その保持率がそれぞれ6.0%および10%でASTM D 777-46に規定する防火性能を凌駕した。

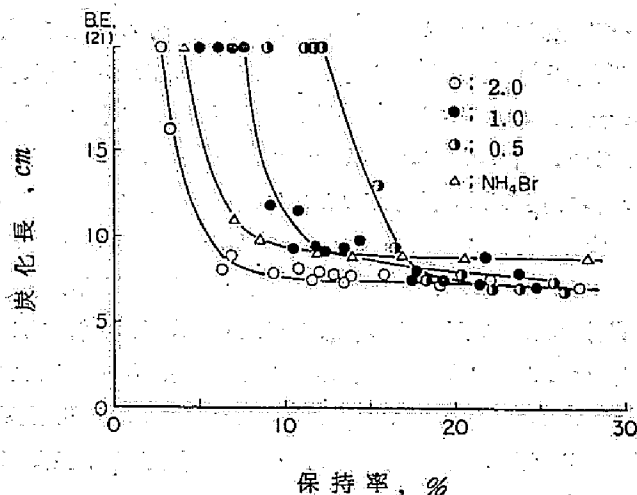


図5・18 $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ 処理ヒノキスライストベニヤの炭化長と保持率の関係。(図中数字は $[\text{HBr}] / [\text{M}]$ である。)

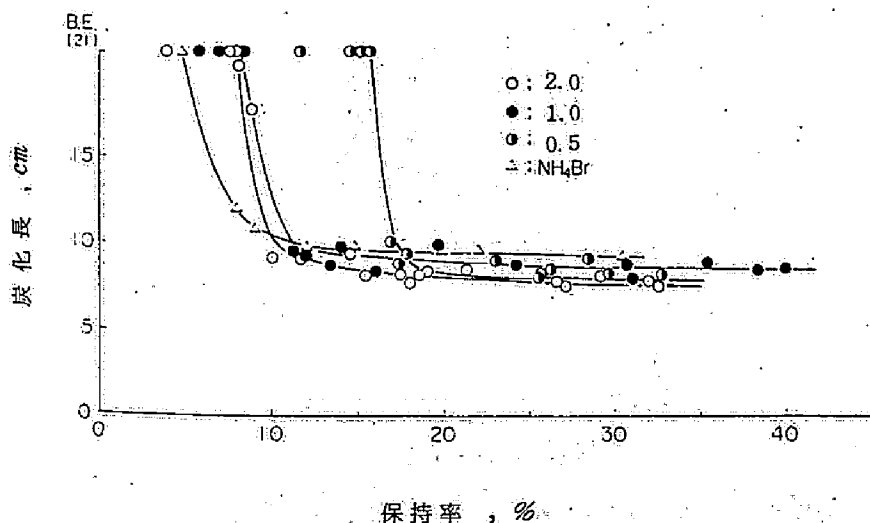


図5・19 $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ 処理濾紙の炭化長と保持率の関係
(図中数字は $[\text{HBr}] / [\text{M}]$ である。)

一方、 NH_4Br で処理されたヒノキスライストベニヤおよび濾紙の着火、燃焼は約10%の保持率で阻止でき、保持率をこれ以上に増しても炭化長は8.0~10.0 cmというほぼ一定の値にとどまる。一般にセルロースおよび木材に対する NH_4Br の防火効果は $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ のそれに優る^{63~65)}とされているが、本実験においてはヒノキスライストベニヤ、濾紙ともにASTM D 777に規定する防火性能の限界値を示すにとどまる。

最小有効保持率で NH_4Br 処理試片と $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ のそれとの防火性能を比較すると、ヒノキスライストベニヤでは $[\text{HBr}] / [\text{M}] = 2.0 > \text{NH}_4\text{Br} > [\text{HBr}] / [\text{M}] = 1.0 > [\text{HBr}] / [\text{M}] = 0.5$ の順に低下し、濾紙においては $\text{NH}_4\text{Br} > [\text{HBr}] / [\text{M}] = 2.0 \geq [\text{HBr}] / [\text{M}] = 1.0 > [\text{HBr}] / [\text{M}] = 0.5$ の順となり NH_4Br の方が効果的である。しかしながら $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ で処理されたヒノキスライストベニヤおよび濾紙の炭化長が飽和したときのそれは NH_4Br 処理のそれより短かく、前者の燃焼阻止能が後者のそれよりすぐれていることを示している。

$[\text{HBr}] / [\text{M}]$ の異なる $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ で処理されたヒノキスライストベニヤの臭素含有率と炭化長の関係を示したのが図5・20である。これによると $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ で処理されたヒノキスライストベニヤの燃焼を阻止し、その炭化長を1.0 cm以下に維持するに要する臭素含有率は2.50~2.95%で、この値は $[\text{HBr}] / [\text{M}]$ によって大きく変えることはない。これに対し、 NH_4Br のそれは6~7%で $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ の約2倍の臭素含有率を必要とする。

また、図5・18の保持率と図5・20のBr含有率とを比較すると、試料中に保持された $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ のBrの割合は $[\text{HBr}] / [\text{M}] = 1.0$ の場合第3章の(12)式にはほぼ従い、 (HBr)

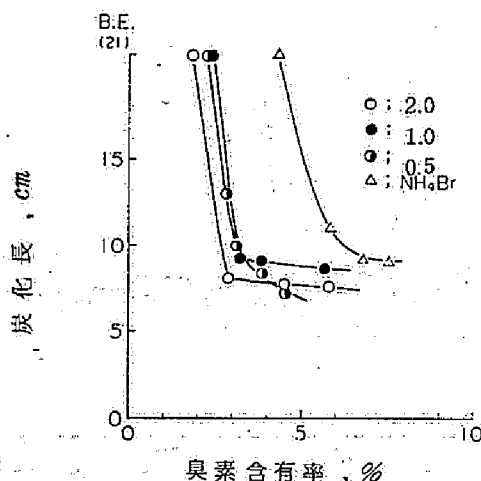


図5・20、ヒノキスライストベニヤの炭化長と臭素含有率
(分析値)の関係

(図中の数字は $[\text{HBr}] / [\text{M}]$ である。)

／ $[M] = 0.5$ の場合にはその約半量となるが、 $[HBr] / [M] = 2.0$ の場合には必ずしもその倍量に達しないことがわかる。濾紙においても同様の現象がおけるとすれば図5・19の結果から、炭化長を1.0 cm以下に保たせるに要する臭素含有率は3.0～3.5%であるといえる。

5.) 塩化水素酸の効果

$[HCl] / [M]$ が0.5、1.0および2.0の組成をもつHCl・MFACおよび NH_4Cl で処理したヒノキスライストベニヤの炭化長と保持率の関係を図5・21に示す。これによるとヒノキスライストベニヤの着火、燃焼に対するHCl・MFACの抑制効果は $[HCl] / [M]$ が高くなるに従い向上するが、その効果は比較的低い。すなわち、炭化長を1.0 cm以下に維持するためには $[HCl] / [M] = 2.0$ の組成をもつMFACでは20.6%の保持率を必要とし、 $[HCl] / [M]$ が1.0および0.5ではそれぞれ27.5%および31.0%の保持率が必要で、HBr・MFACに比べ2～3倍の保持率を必要とした。

一方、 NH_4Cl 処理では17%の保持率で炭化長が1.5 cmとなるが、炭化長を1.20～1.30 cmの一定値に維持するには33.8%以上の保持率を必要とし、炭化長においてASTM D 777に規定する防火性能を得ることができなかった。また、保持率35%の試片では接炎後5～6秒の間白煙様の発炎燃焼が認められた。残炎はなかったが残じんは4～6秒で、残じんにおいても規定の防火性能に達し得なかった。

上と同様にして処理した濾紙の炭化長と保持率の関係を図5・22に示す。これによると炭化長1.0 cmの防火性能を濾紙に付与するために必要とするHCl・MFACの保持率はヒノキスライスト

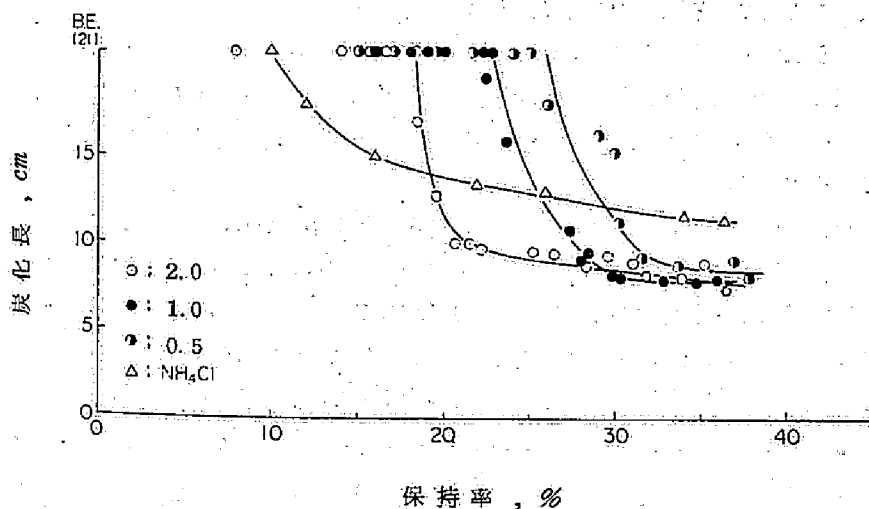


図5・21、HCl・MFAC処理ヒノキスライストベニヤの

炭化長と保持率の関係、(図中の記号に付した数字は $[HCl] / [M]$ である。)

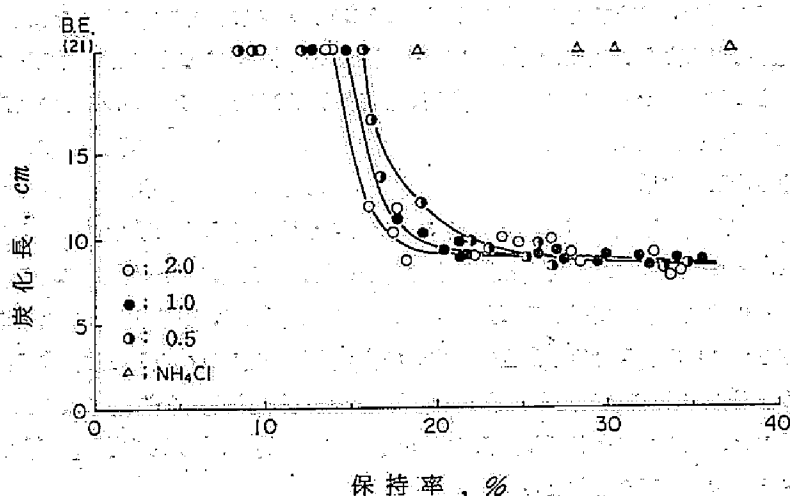


図 5・22, HCl・MFAC 処理濾紙の炭化長と保持率の関係

(図中、記号に付した数字は $[HCl] / [M]$ を示す。)

ベニヤに比較して低く、HCl・MFAC が濾紙に対して有効に作用していることがわかる。また、濾紙においても $[HCl] / [M]$ が高くなるに従いその防火効果も向上するが、 $[HCl] / [M]$ の影響はヒノキスライストベニヤのそれに比較して小さい。

6) HBr・MFAC と HCl・MFAC の比較

上述したように HCl・MFAC で処理されたヒノキスライストベニヤおよび濾紙の防火性能は HBr・MFAC のそれに比較して低く、 $[HX] / [M]$ (ここに X はハロゲン) が 1.0 の組成をもつ HCl・MFAC のヒノキスライストベニヤの着火燃焼に対する抑制効果は HBr・MFAC のそれのほぼ $1/3$ である。

HX・MFAC のセルロースおよび木材の燃焼に対する阻止作用は $[HX] / [M]$ によって変化する、その比の高いもの程向上し、この傾向はヒノキスライストベニヤにおいて顕著であった。本実験における HX・MFAC 処理における防火作用は $Br \gg Cl$ である。なお、予備実験において HI・MFAC はヒノキスライストベニヤ、濾紙の着火、燃焼に対して HBr・MFAC と HCl・MFAC の中間の阻止作用を示した。したがって HX・MFAC の燃焼阻止作用は $Br > I > Cl$ の順に低下することになる。この傾向は前述のハロゲン化水素のアンモニウム塩のそれともよく一致する。これは、燃焼に最も大きな抑制作用を示すハロゲンは I で、次いで Br、Cl、F の順に低下するとする R. C. Dowing⁷⁷⁾、F. H. Coleman⁷⁸⁾、F. M. Garner⁷⁹⁾、W. A. Ross⁸⁰⁾、M. Friedrich⁸¹⁾ の結果やとくにセルロース材料の燃焼において、その抑制作用は $Br > Cl > F > I$ の順であるとする R. F. Schwenker⁸⁵⁾ やそのほかの結果とも異なる傾

向であるが、I. M. Gottlieb⁷⁶⁾、J. M. Church⁸⁶⁾が木綿繊維に対して垂直式燃焼試験をおこなった結果と一致する。

表5・4にHBr・MFAC、HCl・MFAC、NH₄BrおよびNH₄Clで処理したヒノキスライストベニヤおよび濾紙の燃焼を阻止するに必要な防火剤の最小保持率、最小ハロゲン保持率を示した。残じんはNH₄Cl処理を除いて0または2秒以下であった。表に示されるように発炎燃焼阻止に要するBrの原子比はClのそれに比較して小さく、上述のようにBrの燃焼阻止能はClの2～3倍である。この表の結果は、Br1原子の燃焼阻止作用がClの2原子または2原子以上のそれに匹敵するというV. A. Strenger、G. J. Atchinson⁸⁷⁾およびW. A. Rosser⁸⁰⁾らの結果と一致する。

表5・4 ヒノキスライストベニヤおよび濾紙の発炎燃焼を阻止するに要するHX・MFACの最小保持率*

(HX) : (M)**		MFAC保持率		ハロゲン保持率*** wt%		ハロゲン保持率*** mol%	
		ヒノキ	濾紙	ヒノキ	濾紙	ヒノキ	濾紙
2 : 1	HBr	6.0	10.1	2.9	4.9	3.6	6.1
	HCl	20.6	18.8	6.1	5.7	17.2	15.9
1 : 1	HBr	10.5	11.0	3.5	3.6	4.3	4.4
	HCl	27.5	20.1	4.8	3.5	13.5	8.5
1 : 2	HBr	16.5	17.0	3.2	3.3	3.95	4.1
	HCl	31.0	22.3	2.9	2.2	8.2	6.2
NH ₄ Br		8.5	9.0	6.9	7.4	8.82	9.2
NH ₄ Cl		33.8	60.0以上****	22.5	39.8以上****	63.5	112.0****

* BE試片を除く試片では残じんが認められなかった

** HXのXはBrまたはClを示す

*** 分析値で示した

**** : BE試片

一方、3・2で述べたようにNH₄Clで処理した濾紙はヒノキスライストベニヤのそれと異なり60%以上の保持率であっても発炎燃焼を阻止することはできず、本実験に供した全試片がBE⁸⁶⁾となった。これは、木綿繊維に対するNH₄Cl処理では防火効果が得られなかったとするChurch⁸⁶⁾の結果と符合する。表によれば、濾紙の燃焼を阻止するに要するCl保持率はHCl・MFACでは2.2～5.7%であるのに対し、NH₄Clのそれは39.8%以上でも濾紙の燃焼を抑制することができなかった。

7.) スルファミン酸および硫酸の効果

$[\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH}] / [\text{M}]$ が 1.0、2.0 および 4.0 の組成をもつ MFAC で処理された濾紙およびヒノキスライドベニヤの炭化長と保持率の関係を図 5・23 および図 5・24 に、また、 $[\text{H}_2\text{SO}_4] / [\text{M}]$ が 0.5、1.0 および 2.0 の MFAC で処理したそれをそれぞれ図 5・25 および図 5・26 に示した。さらに $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ で処理したヒノキスライドベニヤの炭化長と保持率の関係を図 5・27 および図 5・28 に示した。

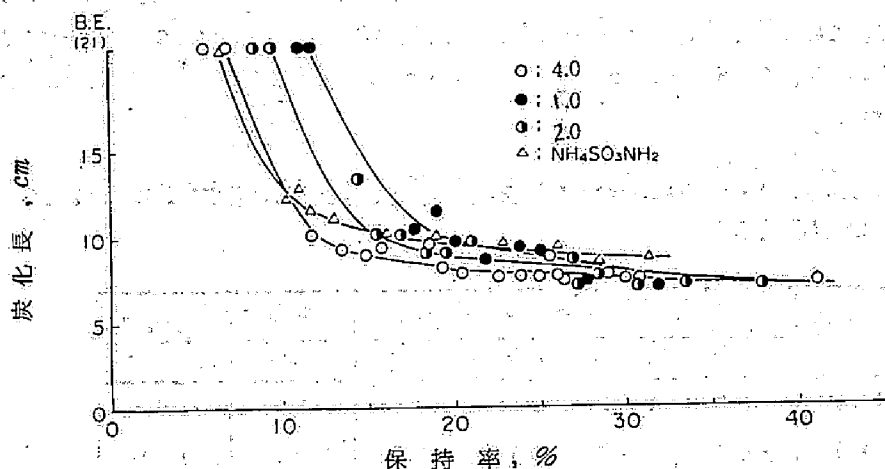


図 5・23 $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH} \cdot \text{MFAC}$ 処理濾紙の炭化長と保持率の関係

(記号に付した数字は $[\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH}] / [\text{M}]$ である。)

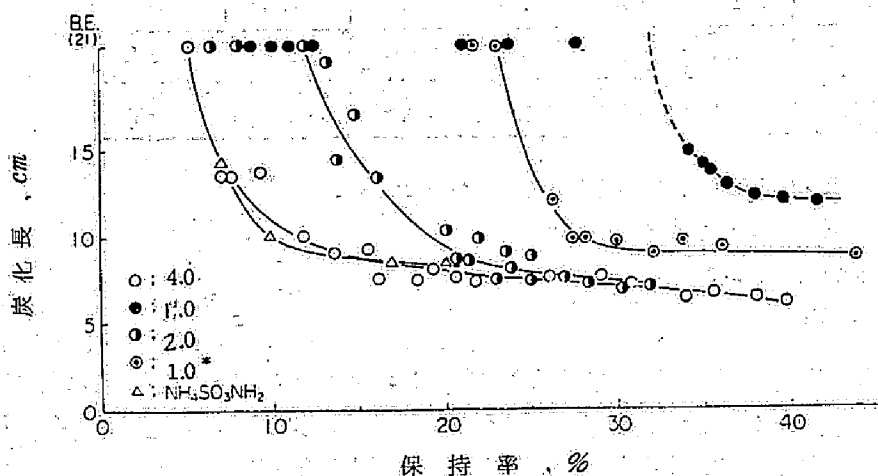


図 5・24 $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH} \cdot \text{MFAC}$ 処理ヒノキスライドベニヤの炭化長と保持率の関係

(記号に付した数字は $[\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH}] / [\text{M}]$ である。*印は減圧注入処理を示す)

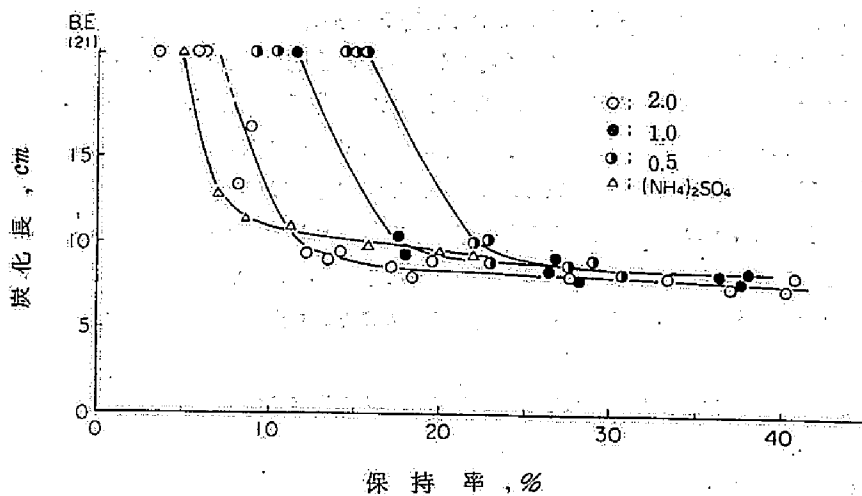


図 5・25, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理濾紙の炭化長と保持率の関係
(記号に付した数字は $[\text{H}_2\text{SO}_4] / [\text{M}]$ である。)

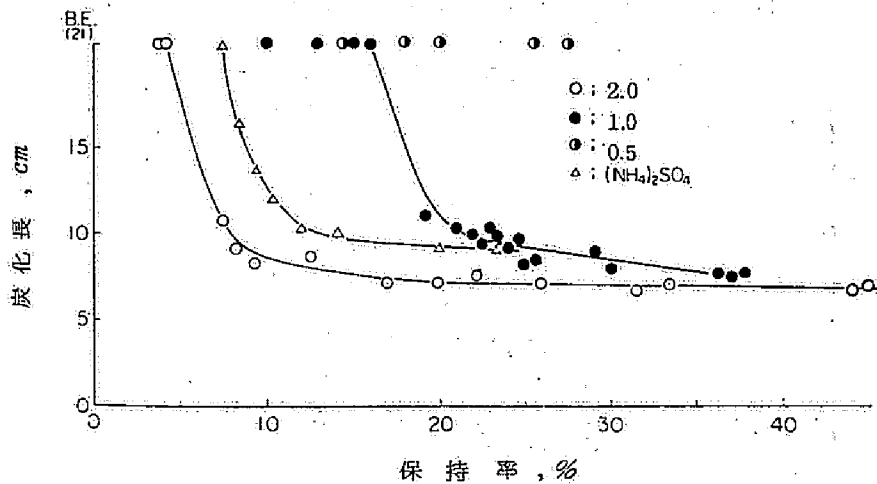


図 5・26 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理ヒノキスライストベニヤの炭化長と保持率の関係
(記号に付した数字は $[\text{H}_2\text{SO}_4] / [\text{M}]$ である。)

ヤおよび濾紙の燃焼試験の結果はそれぞれの酸に対応する図に併記した。

$\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH} \cdot \text{MFAC}$ および $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MFAC}$ で処理された濾紙およびヒノキスライストベニヤの防火性能は、他の酸・MFAC と同様 $[\text{酸}] / [\text{M}]$ が高くなるに従って向上し、その性能は濾紙とヒノキスライストベニヤによって異なり、前者に対する効果は後者のそれを凌駕した。こ

の傾向は低〔酸〕／〔M〕のMFAC処理において顕著であった。

$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ は単独防火剤として、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は混合型防火剤として重要で、本処理の濾紙およびヒノキスライストベニヤの燃焼に対してすぐれた抑制作用を示したが、 $[\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH}] / [\text{M}] = 4.0$ のMFACおよび $[\text{H}_2\text{SO}_4] / [\text{M}] = 2.0$ のMFACに比べ、低い。

$[\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH}] / [\text{M}] = 4.0$ のMFAC、 $[\text{H}_2\text{SO}_4] / [\text{M}] = 2.0$ のMFAC、 $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は大 約 10% の保持率で濾紙およびヒノキスライストベニヤの着火、燃焼を阻止し、J. E. Ramsbottom⁴¹⁾らの示した防火剤に比較して最小有効保持率は低く、木材およびセルロース材料の防火剤としては高性能であることがわかる。

3・4 酸・MFACおよびアンモニウム塩の防じん性と発煙阻止能

3・4・1 防じん性

酸・MFACで処理された濾紙およびヒノキスライストベニヤでは、それがBE試片であっても残じんはなく、表面燃焼阻止能をもつ H_3BO_3 、 H_3PO_4 以外の酸で調製されたMFACにもこのような防じん性のあることは、MFACの存在がこれに寄与しているものと考えることができる。

一方、3・2で述べた無機酸のアンモニウム塩で処理した濾紙およびヒノキスライストベニヤの残じんと保持率の関係を図5・27および図5・28に示す。なお、残じんは同一試片ロット中の

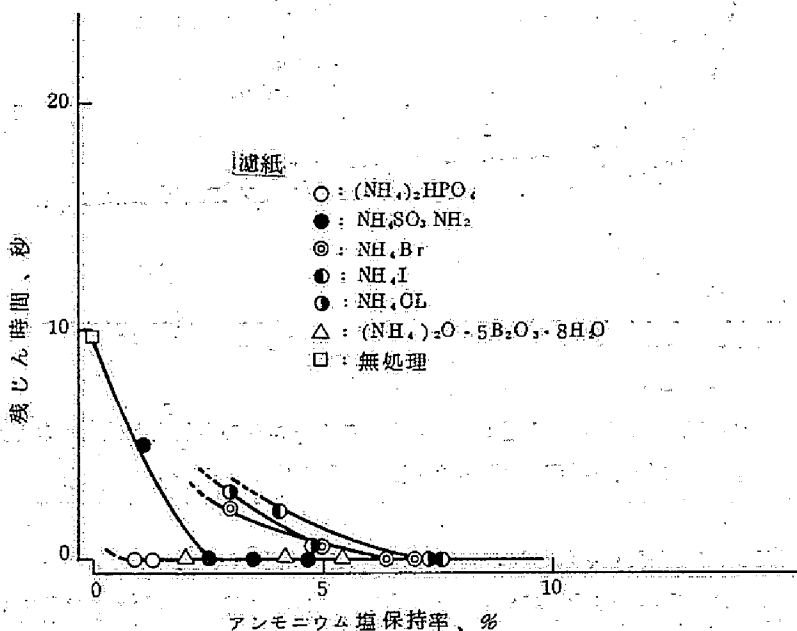


図5・27 アンモニウム塩処理濾紙の残じん時間と保持率の関係

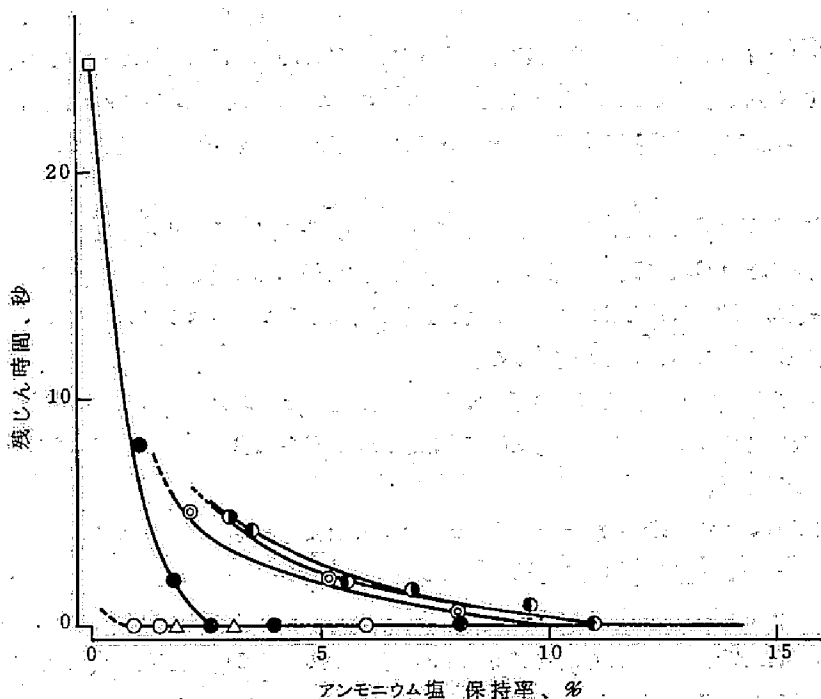


図5・28 アンモニウム塩処理ヒノキスライストベニヤの残じん時間と保持率の関係（記号は図5・27に同じ）

最大値で示した。これによると活性炭素表面の酸化反応に対する阻止作用をもつ H_3PO_4 および H_3BO_3 以外のアンモニウム塩の処理試片、とくにそのBE試片に残じんが認められた。しかしながら、保持率が高くなり、防災性能が向上するに従い、防じん性を生じ、保持率が10%を越えるものでは残じん2秒をこえるものは少なかった。なお、図中には $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 処理のそれをあげていないが、これは $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ のそれとほぼ同じであった。

3・4・2 発炎阻止能

本実験での煙の定量は困難であるが、接炎中の観察によれば、アンモニウム塩では NH_4Br 、 NH_4Cl で処理された濾紙およびヒノキスライストベニヤに煙の生成が顕著であった。これに対し $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 処理試料の煙の生成は少なく、次いで $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ 処理の順に煙の生成が増した。

一方、酸・MFACでは HBr および HCl を含むMFACに発煙性が認められたがアンモニウム塩に比べ、その生成はきわめて少なかった。

第4節 摘 要

ヒノキスライストベニヤおよび濾紙を、 H_3PO_4 、 H_3BO_3 、 HBr 、 HCl 、 H_2SO_4 および H_2NSO_2OH を配合したMFAC、無機酸のアンモニウム塩およびリン酸グアニジンで処理し、それらの防火性能をASTM D 777-46により評価検討し以下の結果を得た。

1. 酸・MFACは発炎燃焼、表面燃焼および煙の発生に対する阻止作用をもつ。
2. 酸・MFACの〔F〕／〔M〕の相異による防火性能の顕著な差はない。
3. 一般に、酸・MFACの〔酸〕／〔M〕が高くなる程ヒノキスライストベニヤおよび濾紙の着火、燃焼に対する抑制効果は向上した。
4. 防火性能はMFAC保持率の増加に伴って向上し、ヒノキスライストベニヤおよび濾紙の燃焼を完全に阻止するに要する最小有効保持率は、MFACを構成する酸の種類および〔酸〕／〔M〕によって相異した。

酸・MFAC中では H_3PO_4 ・MFACが最もすぐれた防火性能をもち、 $[H_3PO_4] / (M)$ が0.227～4.0の範囲の組成をもつMFACで、その最小有効保持率はヒノキスライストベニヤにおいて3～11%、濾紙において6～12%であった。これにつぐ防火性能は HBr ・MFACにみられ、 H_2SO_4 ・MFAC、 H_2NSO_2OH ・MFAC、 HCl ・MFAC、 H_3BO_3 ・MFACの順に性能が低下し、 HCl および H_3BO_3 を含むMFACによってヒノキスライストベニヤおよび濾紙の着火、燃焼を抑制するにはそれぞれ20%および25%以上の保持率を必要とする。

しかしながら、 H_3BO_3 ・MFACはアルカリ金属の併用により H_3PO_4 ・MFACに相当する防火性能を示す。

5. 酸・MFACは、対応する酸のアンモニウム塩およびグアニジン塩に比較してすぐれた耐火性、耐燃性および防じん性を有する。

6. 無機酸のアンモニウム塩およびグアニジン塩で処理されたヒノキスライストベニヤおよび濾紙の防火性能は $(NH_4)_2HPO_4$ のそれが最もすぐれており、 $(NH_4)_3PO_4 \sim NH_4H_2PO_4 \sim [NH_2C(NH)NH_2]_3 \cdot H_3PO_4 > NH_4Br \geq NH_4SO_3NH_2 > (NH_4)_2SO_4 \geq NH_4I \gg NH_4Cl \gg (NH_4)_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$ の順に低下した。

リン酸のアンモニウム塩および $(NH_4)_2O \cdot 5B_2O_3$ を除くアンモニウム塩で処理されたBE試験片にASTM D 777-46の規定をこえる残じんがあった。

文 献

- 1) JIS Z 2120
- 2) N. P. Setchkin, J. Res. Nat. Bur. Standards 43, 591 (1949)
- 3) G. A. Patten, Modern Plastics, 38 (No. 11), 119 (1961)
- 4) ASTM D 1929, Am. Soc. Testing Materials, ASTM std. 27, 661 (1967)

- 5) A S T M E 136, Am. Soc. Testing Material, A S T M 14, 414 (1967)
- 6) C. P. Fenimore and F. J. Martin, Comb. and Flame, 10 , 135 (1966) ; Modern Plastics, 44 , (3) 141 (1966)
- 7) C. P. Fenimore and G. W. Jones, Comb. and Flame, 10 , 295 (1966)
- 8) F. J. Martin and K. R. Price, J. Appl. Polym. Sci., 12 , 143 (1968)
- 9) F. J. Martin, Comb. and Flame, 12 , 125 (1968)
- 10) ASTM D 2863 - 70, JIS K 7201 - 1972.
- 11) 須賀 , プラスチックス , 21 , (9), 7 (1970)
- 12) JIS A 1321
- 13) N. J. Thompson and E. W. Cousin, NFPA Quarterly, 52 , 186 (1959)
- 14) ASTM E 84, Am. Soc. Testing Materials, ASTM Std., 14 , 358 (1959)
- 15) ASTM E 162, Am. Soc. Testing Materials, ASTM Std., 14 , 444 (1967)
- 16) JIS A 1322
- 17) ASTM D 635, Am. Soc. Testing Materials, ASTM Std., 27 , 183 (1967)
- 18) ASTM D 1692, *ibid*, 27 , 556 (1967)
- 19) ASTM D 757, *ibid*, 27 , 285 (1967)
- 20) ASTM D 568, *ibid*, 27 , 160 (1967)
- 21) B S 476, Part 1 (1953)
- 22) ASTM D 777
- 23) TAPII Std. T461; TAPII, 55 , 607 (1972)
- 24) D. Gross. J. J. Loftus and A. F. Robertson, ASTM Spec. Tech., Publ. No. 422, 166 (1967)
- 25) F. J. Raring and A. J. Bartosic, *ibid* , No. 422, 106 (1967)
- 26) I. N. Einhorn, R. W. Mickelson, B. Shah, and R. J. Craig, J. Cellular Plastics, 4 , (5) 188 (1968)
- 27) R. A. Cass, *ibid*, 3 (1) 41 (1967)
- 28) JIS A 1301, JIS A 1302, JIS A 1303, JIS A 1304, JIS A 1311, JIS A 1312.
- 29) ASTM E 119, Am. Soc. Testing Materials, ASTM Std., 14 , 397 (1967)
- 30) DIN, 4102, 4074
- 31) 1960 年海上人命安全条約 (International Conference on Safety of Life at 1960) 第Ⅱ章 part D. (1960)
- 32) 石原茂久, 材料, 18 , 875 (1969)
- 33) 石原茂久, 接着, 14 , (1) 21 (1970)
- 34) C. J. Hilado, Flammability Handbook for Plastics, Technomic Publishing Co. Inc., Stanford (1969) p 18
- 35) 齊藤文春, 工業材料, 16 , (13) 29 (1968)

- 36) 秋田一雄, 高分子, 2, 2, 184 (1973)
- 37) 秋田一雄, 消防研究所報告 9, (1) 1 (1959)
- 38) F. L. Browne and K. Tang, Fire Research Abstracts and Reviews, 4, 76 (1962)
- 39) Z. A. Rogovin, U. Mfi-yan, M. A. Tyuganova, T. Ya. Zharova and E. L. Gefter, Vysokomol Soyed, 5, 506 (1963)
- 40) W. K. Smith and J. B. King, J. Fire Flam., 1, 272 (1970)
- 41) J. E. Ramsbottom and A. W. Snoad, Fireproofing of Fabrics, Fabrics Coordinating Research Committee, Dept. of Scientific and Industrial Research (Great Briten) 1st Rept. (1925), 2nd Rept. (1930), 3rd Rept. (1947)
- 42) 日本化学会, 化学便覧基礎編 I, 丸善 (1961) p 351
- 43) E. M. Smolin and L. Rapport, s-Triazines and Derivatives, Interscience Publishers Inc., New York (1959) p 322.
- 44) J. W. Lyons, The Chemistry and Uses of Fire Retardant, Wiley-Interscience, Div. of John Wiley & Sons Inc., New York (1970) p.36
- 45) 杉戸夕盛男, 火災, 13, (4) 57 (1963)
- 46) H. L. Vandersall, J. Fire Flam., 2, 97 (1971)
- 47) G. B. Verburg, E. T. Rayner, D. A. Yeader, L. L. Hopper, Jr., L. A. Goldblatt, F. G. Dollear and H. P. Dupuy, J. Amer. Oil Chem. Soc., 41, 670 (1964)
- 48) D. A. Yeadon, E. T. Rayner, G. B. Verburg, L. L. Hopper, Jr., F. G. Dollear, H. P. Dupuy and H. Miller, Official Digest, 37, 1095 (1965)
- 49) E. T. Rayner, D. A. Yeadon, G. B. Verburg, F. G. Dollear, H. P. Dupuy, L. L. Hopper, Jr., and H. Miller, J. Paint Technol., 38, 1951 (1966)
- 50) G. B. Verburg, D. A. Yeadon, E. T. Rayner, F. G. Dollear, H. P. Dupuy, L. L. Hopper, Jr., and E. York, *ibid*, 38, 407 (1966)
- 51) 石原茂久, 満久崇啓, 木材研究, 第42号, 13 (1967)
- 52) A. C. Nuessle, F. M. Ford, W. P. Hall and A. L. Lippert, Text. Res. J., 26, 32 (1956)
- 53) A. C. NUESSELE, J. Soc. Dyers Colourists, 64, 342 (1948)
- 54) F. M. Ford, W. P. Hall (Joseph Bancroft & Sons Co.) U.S.P. Z. 482. 755 (Sept. 27, 1949)
- 55) R. W. Little, Flamproofing Textile Fabrics, Reinhold Publishing Corp., New York (1947) pp. 179-217.
- 56) I. S. Goldstein and W. A. Dreher, U. S. P. 2,917,408 (Dec. 15, 1959)
- 57) B. P. 476,043 (Oct. 31, 1936), B. P. 486,766 (June 7, 1938) B. P. 634,690
- 58) I. S. Goldstein and W. A. Dreher, Forest Prod. J. 11, 235 (1961)
- 59) S. C. Juneja, Forest Prod, J., 22, (6) 17 (1970)
- 60) たとえば, 阿部寛ほか, 合板工業 No. 35, 15 (1964), J. J. Brenden,

- Forest Prod, J., 15, 69 (1965)
- 61) 文献 43 の pp 316, 329, 468
- 62) S. B. Sello, G. C. Tessero and R. Wurster, Textilveredlung, 5, 391 (1970)
- 63) 阿部寛, 福井康夫, 平田利美, 林試報, 第 194 号 (1966) p. 127
- 64) 平田利美, 福井康夫, 阿部寛, *ibid*, 第 200 号 (1967) p. 155
- 65) 阿部寛, 工業材料, 16 (13) 15 (1968)
- 66) 井上嘉幸, 木材の劣化と防止法, 森北出版 (1972) p. 239
- 67) 中村儀郎, 高分子の耐熱性 (神戸博太郎 編), 培風館 (1970) p. 93 およびその引用文献
- 68) I. H. Amderson, M. Cawley and W. Steedman, British Polym. J., 3, 86 (1971)
- 69) 文献 43 の p. 465
- 70) 日本化学会, 化学便覧基礎編 I, 丸善 (1966) p. 86
- 71) A. Smith and R. P. Calvert, J. Am. Chem. Soc., 36, 1363 (1914)
- 72) F. M. G. Johnson, *ibid*, 34, 877 (1912)
- 73) Z. E. Jolles ed. Bromine and its Compounds, Academic Press, New York
- 74) R. G. Nametz, Ind. Eng. Chem. 55, 99 (1967)
- 75) 44 pp 92, 208
- 76) I. M. Gottlieb, Text. Res. J., 26, 156 (1956)
- 77) R. C. Dowing, B. J. Eiseman, J. E. Mitchell and J. E. Malcolm, Nat. Fire Prot. Assoc. Quart., 45, 110 (1951)
- 78) F. H. Coleman, Fuel, 30, 114 (1951) 31, 445 (1952)
- 79) F. M. Garner, R. Long, A. J. Gaham and A. Badakhshan, 6th Symp. on Comb., (1957) p. 802.
- 80) W. A. Rosser, H. Wise and J. Miller, 7th Symp. on Comb. (1959) p. 175
- 81) M. Friedrich, Chem. Zeit., 16, 81 (1957)
- 82) 文献 66 の p. 248
- 83) J. G. Frick, Jr., J. D. Reid and H. B. Moore, Text. Res. J., 26, 525 (1956)
- 84) A. W. Rosser and H. Wise, Research for Industry (Stanford Res. Inst.), 9, (8) 2 (1957)
- 85) R. F. Schwenker, Jr., and E. Pacsu, Ind. Eng. Chem., 50, 83 (1957)
- 86) J. M. Church, U. S. Quartermaster Corps. Text Ser. Rept. 38, (1952)
- 87) V. A. Strenger and G. J. Atchinson, Encyclopedia of Chemical Technology vol. 3, 750 (1964)
- 88) 44 p. 88
- 89) R. F. Simmons and H. G. Wolfhard, Trans. Faraday, Soc. 51, 1211 (1955)

- 90) M. E. Cupery, Ind. Eng. Chem., 30, 627 (1938)
- 91) R. H. Mann et al., Proc. Am. Wood Preservers Assoc., 1944, 261
- 92) H. W. Angell, Proc. Forest Products Res. Soc., 5, 107 (1951)
- 93) P. P. Serebrënnikov, Tsentralny Nauchno-Issledovatel'ski, Institute Lessngo Khoziaistova Bulltin, 2, 43 (1934)
- 94) F. L. Browne, Forest Product Lab., FPL Rept. No. 2136 (1958)
- 95) S. L. Madorsky, Thermal Degradation of Organic Polymers, Wiley-Interscience, New York (1964) p. 238
- 96) W. K. Tang and W. K. Nail, J. Polym. Sci., Part C, 65 (1964)
- 97) F. H. Holmes, J. Appl. Chem., 16, 81 (1966)
- 98) G. C. Tesoro, S. B. Sello and J. J. Willard, Text. Res. J., 39, 180 (1969)
- 99) G. C. Tesoro, Textilveredlung 2, 435 (1967)
- 100) G. L. Drake, L. H. Chance, J. V. Beninate and J. D. Guthrie, Amer. Dyest. Rept., 51, 272 (1962)
- 101) H. W. Eickner and E. L. Schaffer, Fire Technol., 3, 90 (1967)
- 102) H. A. Schyten, J. W. Weaver and J. D. Reid, Ind. Eng. Chem., 47, 1433 (1958)
- 103) F. A. Bacon, N. P. Nies, H. C. Newman, M. L. Iverson, S. M. Dragnov, W. G. Wood and G. W. Campbell, Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed. vol. 3 New York (1964)
- 104) 齊藤一夫, 無機化学全書 X - 2, ホウ素, 炭素, ゲルマニウム, 丸 善 (1960) p. 152
- 105) A. Eichengerg, Z. Angew. Chem., 42, 214 (1924)
- 106) K. Tamaru, Bull. Chem. Soc. Japan, 24, 164 (1954)
- 107) 田丸節郎, 今井美材, 門馬敏, 日化, 54, 30 (1934)
- 108) 田丸謙二, *ibid*, 69, 20 (1948)
- 109) 立花太郎, *ibid*, 63, 924 (1942)
- 110) S. ISHIHARA and T. MAKU, Wood Research No. 52, pp 72-89 (1972)
- 111) J. F. Pakszawski and W. E. Parker, Carbon, 2, 53 (1964)
- 112) 石原茂久, 満久崇磨, 第24回日本木材学大会, 東京 (1971) 講演要旨集 p.227
- 113) 石原茂久, 満久崇磨, 第24回日本木材学大会, 東京 (1974)
- 114) 例えば H. W. Eickner, J. Materials, 1, 625, (1966)
- 115) Timber Res. Develop. Assn., TRADA Red Booleet RB. 2, p.34 (1953)
- 116) 例えば, C. J. Hilado, Flammability Handbook for Plastics, TECHNOMIC Pub. Co., Inc., (1969), P. 82, 117, J. F. Rakszawski and W. E. Parker, Carbon, 2, 53 (1964)

第6章 含浸処理合板および挽板の防火性能*

第1節 緒 言

本章では代表的な酸・MFACおよび現在重用されている無機塩防火剤によって処理されたラウン合板、スギおよびベイヒの挽板を日本工業規格「建築用薄物材料の難燃性試験方法、JIS A 1322、JIS Z 2150」に規定する方法に準じて性能試験をおこない、酸・MFACが建築材料用木材および合板の防火処理剤として供し得るかどうかを検討した。本試験法では、建築火災を促進するような薄物材料に対してメッセルバーナのような小火源により材料の着火時間、炭化長および残炎による展炎性と残じんによる表面燃焼とを注目することによって材料の燃焼を評価しており、これはASTM D 777-46と同様な評価であるが、供試材料の厚さが5mm以下であること、試験材料が45°の角度をもって保持されることおよび6段階の接炎時間が規定されていることが相異なる。

第2節 実 験

2・2 実験材料および処理

2・1・1 供試材料

第4章で述べたラウン合板、スギおよびベイヒの挽板で、その形状はJIS A 1322に準ずるものを用いた。

2・1・2 防火剤の種類と処理液の調製

本研究に用いた防火剤の種類は以下のものである。

1) 単一無機塩

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ および NH_4Br

2) 複合無機塩

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{BO}_3$ (1:1および7:3)、ミナリスおよびバイレソート。

3) 酸・MFAC

MFACの[F]/[M]は3.0である。

1. H_3PO_4 ・MFAC

a. $[\text{H}_3\text{PO}_4] : [\text{M}] = 1 : 1$

b. $[\text{H}_3\text{PO}_4] : [\text{M}] = 2 : 1$

* 石原茂久、満久崇磨、第17回日本木材学会大会、東京(1967)、石原茂久、大羽伸和、満久崇磨、日本化学会第25秋季年会、東京(1971)にて口頭発表した。

c. $[\text{H}_3\text{PO}_4] : [\text{M}] = 3 : 1$

d. $[\text{H}_3\text{PO}_4] : [\text{M}] : [\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}] = 1 : 1 : 2$

e. $[\text{H}_3\text{PO}_4] : [\text{M}] : [\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}] = 2 : 1 : 4$

Ⅰ. $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MFAC}$

f. $[\text{H}_3\text{BO}_3] : [\text{M}] : [\text{LiOH}] = 1 : 1 : 0.5$

g. $[\text{H}_3\text{BO}_3] : [\text{M}] : [\text{LiOH}] = 1 : 1 : 1$

h. $[\text{H}_3\text{BO}_3] : [\text{M}] : [\text{NaOH}] = 1 : 1 : 0.5$

Ⅱ. $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$

i. $[\text{HBr}] : [\text{M}] = 1 : 1$

Ⅲ. $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MFAC}$

j. $[\text{H}_2\text{SO}_4] : [\text{M}] = 2 : 1$

処理液の調製は以下のようにした。

1) 無機塩：水溶液

2) 酸・MFAC：コンデンサ付き3つ口カバーを付した5000mlのセパラブルフラスコ中で、第3章で述べた方法により調製。

2・1・3 含浸処理

第4章で述べた方法によった。

2・2 防火性能試験

処理材料の防火性能は日本工業規格 JIS A 1322-1966¹⁾ (JIS Z 2156) に準じて試験した。燃焼試験の前処理はA法を採用した。接炎加熱時間（以下接炎時間と略記する）は規格に定める6種類のうち以下の理由により最も苛酷な3分間とした。すなわち、図6・1に接炎時間と炭化長の関係を示す。なお図中無処理の炭化長10cm以上は試片上端まで炎を拡大するため炎の長さを示した。図によると無処理ではラワン合板、スギ挽板ともに7秒以上の接炎で着火、黄橙色の炎を発して燃焼し、さらに試片全体に炎が拡大してついには燃えつきる。このように無処理の木質材料の試験では、7秒以上の接炎で、タバコ、暖房器具のような小失火源から実火災に至る過程、すなわち着火、生長、最盛期までとはほぼ同様の燃焼状況を与える。また $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 処理では、接炎時間120～150秒で固有の炭化長を示し、接炎時間を数倍に延長してもこの値に変化はない。以上の結果から本実験で採用した接炎時間180秒は防火性能が劣る材料に対しやや燃焼条件が酷しいが、防火性能を評価するためには妥当な接炎時間であると考えられる。なお防火性能が劣る試片の炭化長はこの処理の結果と無処理のその間にプロットできるが、その値は接炎

* 防火処理後、20℃、関係湿度65%の恒温恒湿室に6ヶ月静置した試片を50±2℃で48時間乾燥し、次いでこれを乾燥用シリカゲルを入れたデシケータ中に24時間静置する。

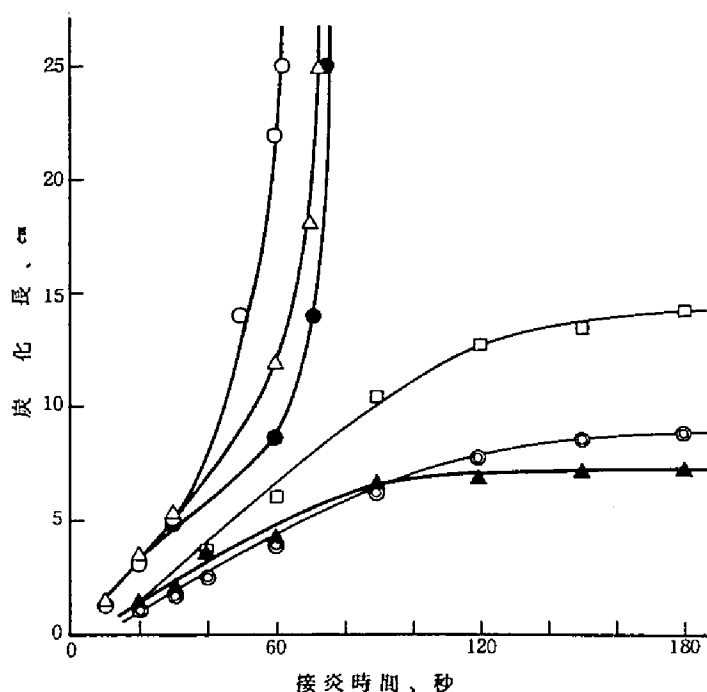


図6・1 JIS A 1322法における接点時間と炭化長の関係

- : 無処理合板 (厚さ 2.7mm)
- : " (" 4.0mm)
- : 無処理吉野杉 (" 4.5mm)
- : $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 処理合板 (厚さ 4.0mm、防火剤保持率 6.8%)
- : " (" " 9.8%)
- : H_3PO_4 -MFAC 処理合板 (" " 9.9%)

時間120秒では一定の値をとり材料固有の燃焼性状を示した。

JIS A 1322による建築用薄物材料の防火性能の評価には残炎、残じんなどもあるが、最も重要な要素は炭化長であって、炭化長によって防火性能を判定している例が多い。一方、炭化長により防火性能を判定することは合理性を欠き炭化面積により性能を判定すべきとする意見がある。すなわち、ハロゲン系およびフタル酸樹脂系防火塗料で防火加工したラワン合板の場合、横方向への展炎が認められることがあり、炭化面積を測定する方が燃焼性をより正確に把握できるものと考えられる。今津はラワン合板について炭化長と炭化面積の関係を求め、両者の間に直線関係が成立することを示した。本実験では、ラワン合板において今津の結果と同様比較的良好な直線性が得られたのに対し、スギ挽板では炭化長が大きい場合に横方向への展炎の強くなる傾向が若干認められた。その結果を図6・2に示す。以上の結果から、本実験では、炭化面積をとくに考慮する必要はないものと判断される。

試験結果の判定は規格に定める分類を一応のめやすとしたが、これのみに限定せず、展炎性、炎

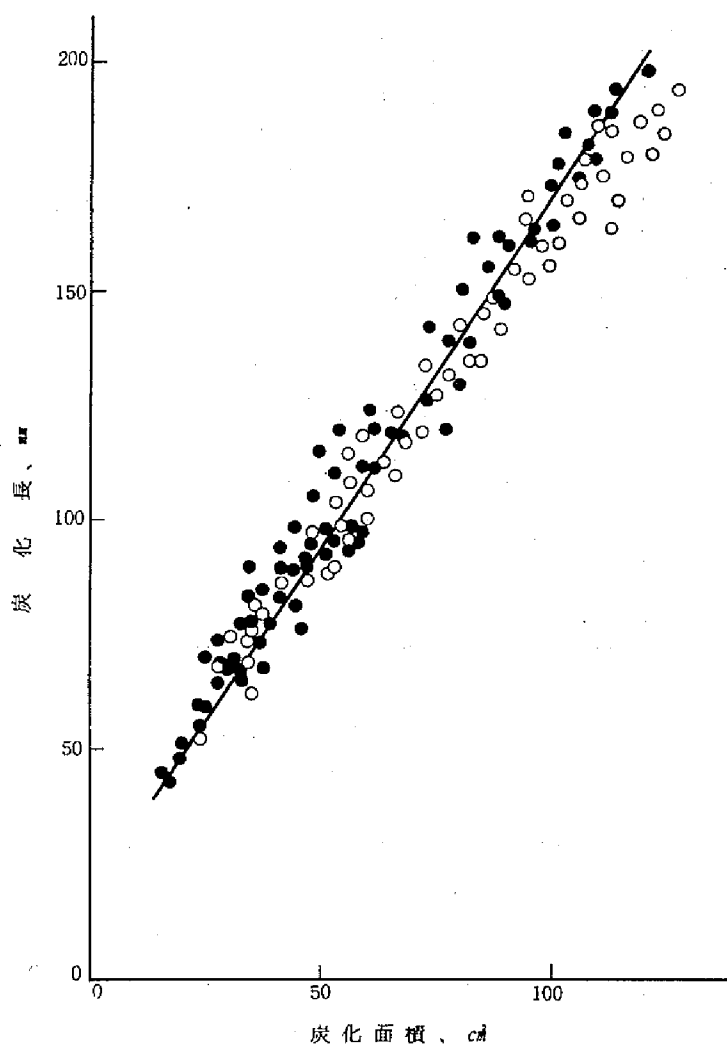


図6・2、JIS A 1322 法における炭化長と炭化面積の関係

●ラワン合板 ○スギ挽板

の状態などを考慮して、その防火性能を検討した。規格に定める難燃性の種類は表6・1のように区分されている。

規格では試験回数を3回と定めているが、本研究では8回を原則とした。また残炎および残じんは最大値をとった。

なお、加熱炎に空気を混入して、炎の温度を上昇させ、きわめて苛酷な燃焼条件のもとで試験がおこなわれることもあるので、⁸⁾ $H_3PO_4 \cdot MFAC$ の防火性能が飽和する保持率に達したスギおよびベイヒの挽板およびラワン合板についてこれを試みたところ、材料への着火、燃焼はなく、上記

表 6・1 難燃性の種類

種 類	炭 化 長*	残 炎	残 じ ん
防災1級	5 cm以下	なし**	1分後に存しないこと
防災2級	10 cm以下	5秒以下	〃
防災3級	15 cm以下	5秒以下	〃

* 規格では炭化して明らかに材料の強さが変化している部分としているが、本実験では黒褐色に変化した部分までを炭化長とした。

** 大体1秒以下のことである。

の試験法による結果にくらべてほとんど差異がなかったので、この方法はとらなかった。

第3節 結果と考察

3・1 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理材の燃焼性状

処理による燃焼性状を例示するため、以下ラワン合板について述べることにする。JIS A 1322の方法によって加熱された無処理試験片は接炎後約7秒で着火し、黄橙色の炎を上げて展炎するが、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ の保持率の増加にともない炎は次第に色を失い白青色を帯るようになり、また図6・3に示すように炭化長が次第に減少する。

一例として $[H_3PO_4] / [M] = 1.0$ の場合、保持率3%で炭化長は約10 cmとなり、この段階では接炎と同時に接炎部分は黒変炭化するとともに25～35秒で着火し、水蒸気様の薄い白青色の炎をわずかに形成するにとどまる。この炎は接炎開始後約130秒で完全に消失し、不燃材料に燃焼試験をおこなった場合とほぼ同様の状態に至る。この時間内においても、合板表面に形成される炎は接炎を中止すると消炎し、いわゆる自己消炎性を示すとともに、また残じんも見られない。したがってこの段階で防災2級の防火性能に到達したといえる。

保持率が5.2%の段階で接炎後の時間と合板表面に形成される炎の長さとの関係を図6・4中に示す。これによると防火剤の種類によって展炎速度は異なるが、低保持率にもかかわらず $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理合板のそれは他の処理に比較して緩慢である。炎の拡がり速度および持続時間は保持率の増加に従ってさらに小となる。このように接炎中に発炎燃焼が終了するので残炎はないことになる。また炭化長は保持率5.2%において5～6 cmとなって防災1級に近い性能を示す。以後さらに保持率を増加しても炭化長の減少はわずかである。

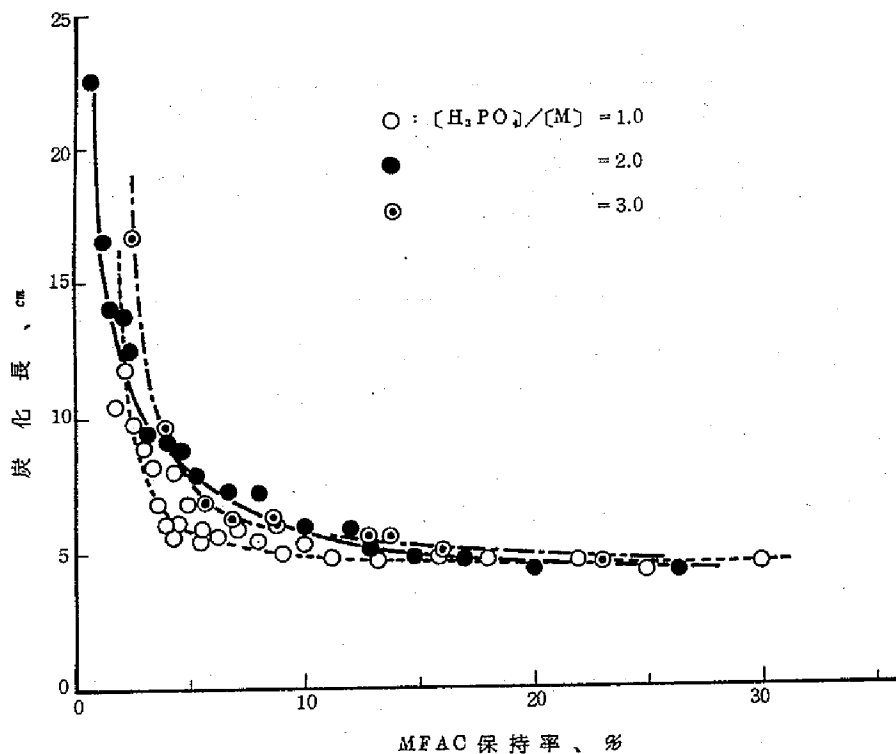


図6-3、 H_3PO_4 ・MFACで処理されたラワン合板の炭化長と縮合物保持率の関係

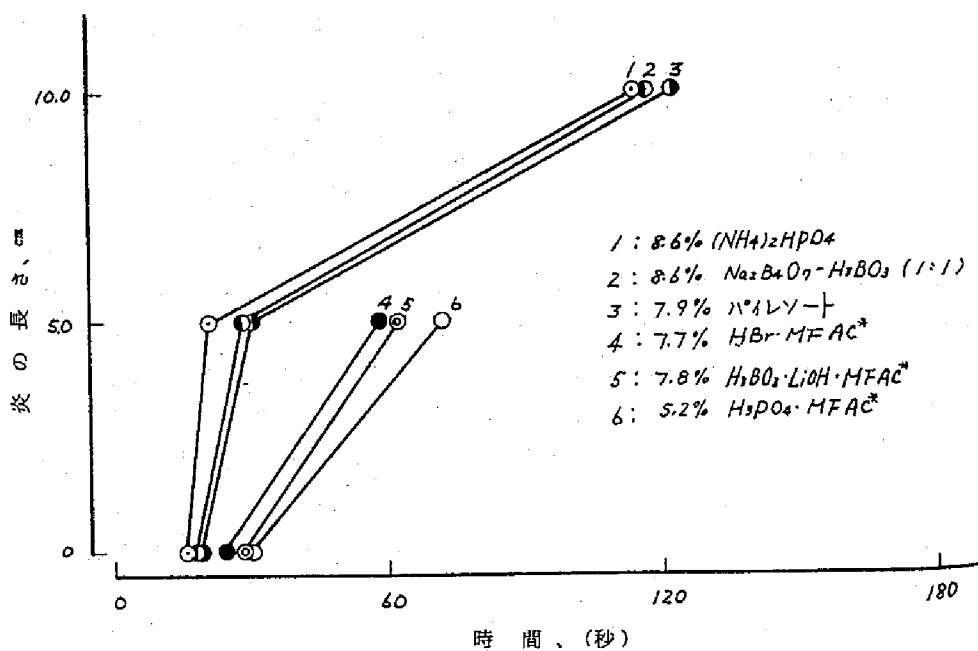


図6-4 接炎時間と防火処理合板表面に形成される炎の長さの関係
 ・ $[酸]/[M] = 1.0$

3・2 ラワン合板およびスギ挽板の炭化長に対する保持率および〔酸〕／〔M〕の影響

$H_3PO_4 \cdot MFAC$ で処理されたラワン合板およびスギ（一部ベイヒを含む）挽板の防火剤保持率と炭化長の関係を図6・3および6・5に、また比較のために $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $Na_2B_4O_7 \cdot H_3BO_3$ および NH_4Br で処理されたそれを図6・6および6・7に示す。図6・8には屋外・屋内両用防火剤としてAWPAが推奨する複合無機塩、ミナリスおよびパイレスートで処理されたラワン合板の防火剤保持率と炭化長の関係を示した。

これらの結果によれば、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理をうけたラワン合板の炭化長と保持率の関係は、〔酸〕／〔M〕が1～3の範囲で大差がないが（図6・3）、これに対して $(NH_4)_2HPO_4$ 、ミナリスあるいはパイレスートによって処理された合板の炭化長は、同一保持率で比較してやや高い値を示す。またスギおよびベイヒ挽板ではともに約10%をこえる保持率で炭化長が1.2～1.3cmの一定値にとどまる。この差は、本実験の範囲内では各種の防火処理を通じて共通に認められた。

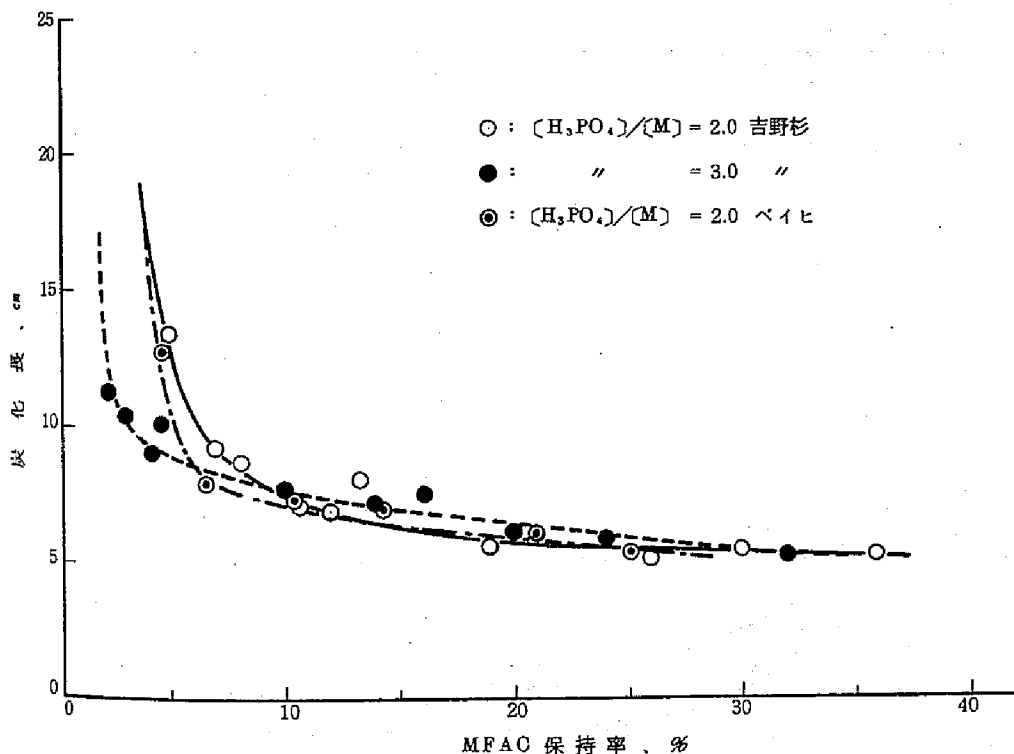


図6-5 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ で処理された吉野杉およびベイヒの炭化長と保持率の関係

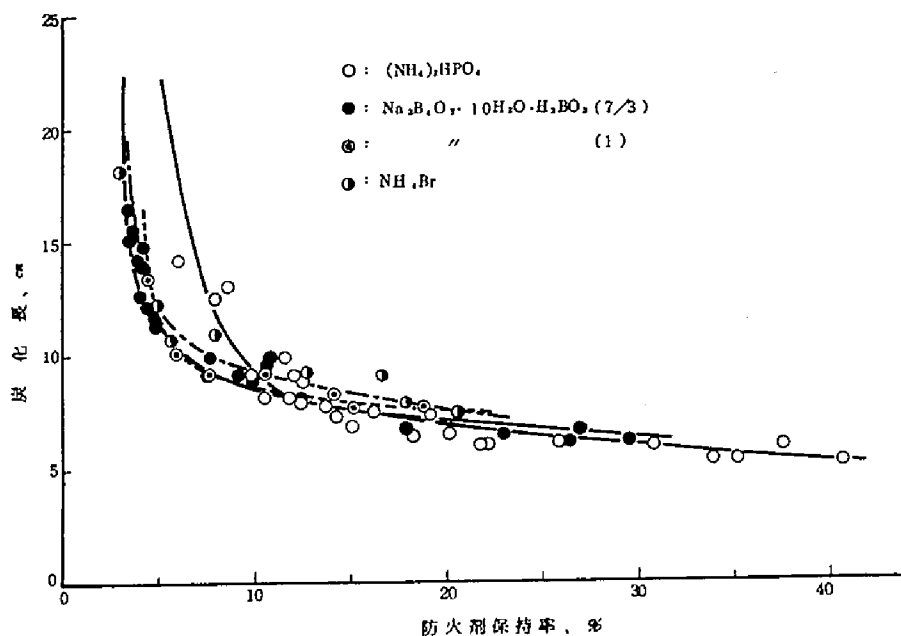


図6・6 無機塩で処理されたラワン合板の炭化長と無機塩保持率の関係

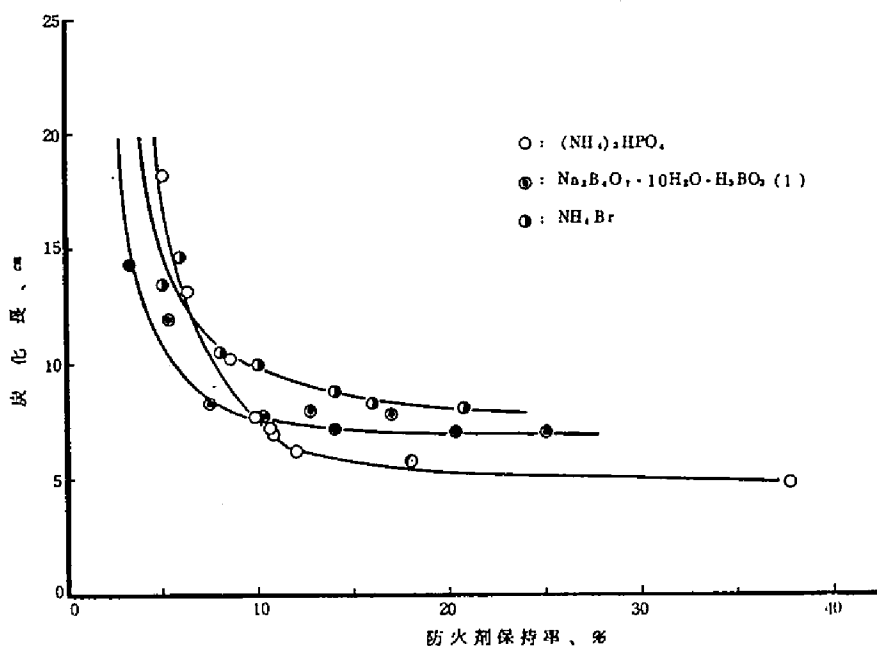


図6・7 無機塩で処理された吉野杉の炭化長と無機塩保持率の関係

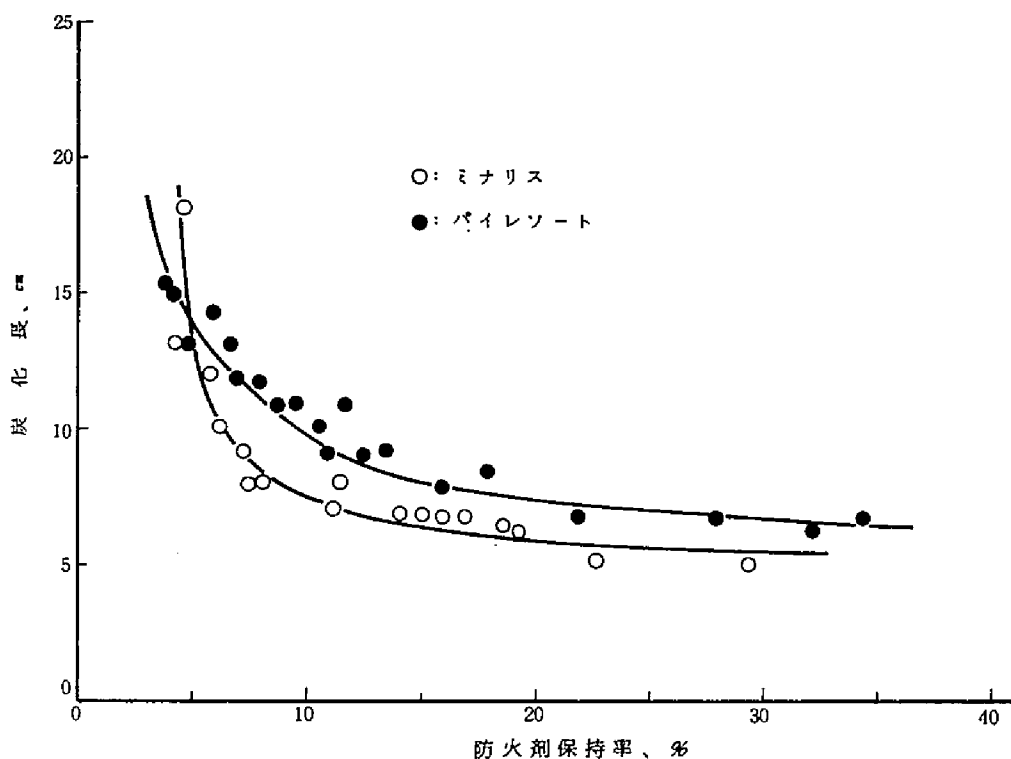


図6・8 ミナリスおよびバイレソート処理合板の炭化長と防火剤保持率の関係

3・3 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ に対するモノエタノールアミン添加の効果⁹⁾

$H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理において、処理液の安定化をはかるためにモノエタノールアミンを添加した場合のラウン合板の炭化長と防火剤保持率の関係を図6・9に示す。これによると $[H_3PO_4] / [M]$ が1.0、2.0いずれの場合にも、同一炭化長を得るための保持率はやゝ増加し、この増加はモノエタノールアミンを含めずに算出した保持率についても見られる。しかし、無機塩類の防火性能(図6・6)に比較して本添加物のそれはすぐれており、また残炎、残じんはなかった。一方、図6・10の結果によれば、スギ挽板において接炎中の発炎時間を無添加のものと比較するとモノエタノールアミンの添加が燃焼阻止能を低下させることは明らかである。しかしながら、この接炎中の発炎は接炎後150秒で終了するので、接炎時間を180秒とする試験法においては、無添加の場合との差が現われないことになる。

3・4 $H_3BO_3 \cdot MFAC$ に対するアルカリ金属添加の効果¹⁰⁾

$[H_3BO_3] / [M] = 1.0$ の組成をもつ酸・MFACに〔塩基〕/〔 H_3BO_3 〕が0.5となる

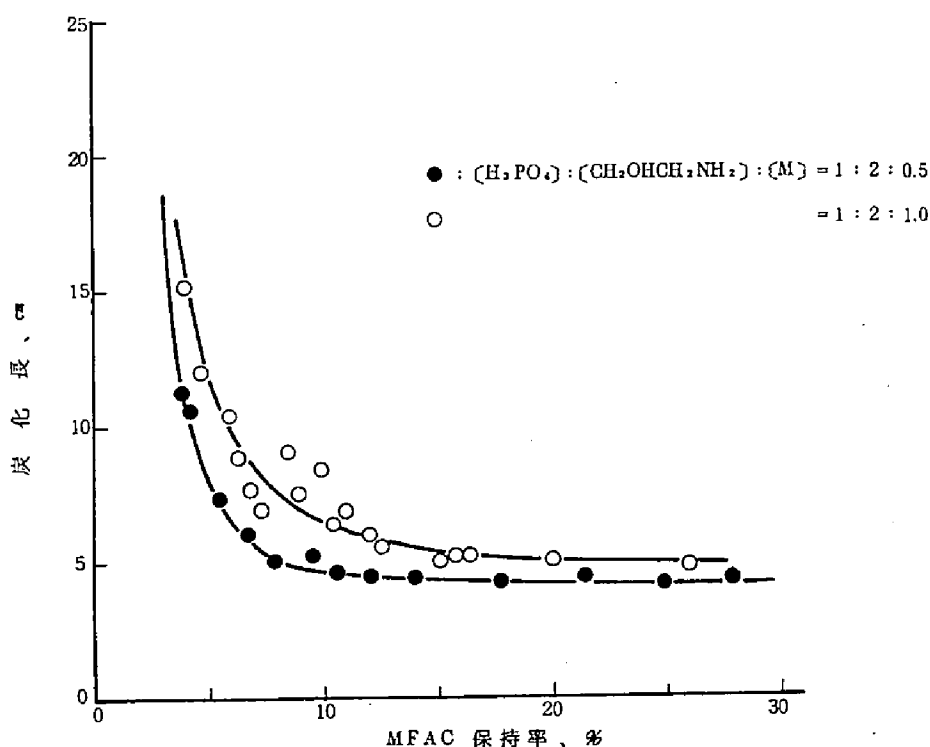


図6・9 H_3PO_4 ・MFAC にモノエタノールアミンを添加して処理した合板の炭化長と縮合物保持率の関係

ように $LiOH$ および $NaOH$ を添加して処理したラワン合板およびスギ挽板の炭化長を図6・11～12に示す。また比較のため $(NH_4)_2HPO_4$ および $Na_2B_4O_7 \cdot H_3BO_3$ 処理のそれも同図に示した。この結果によれば、 $LiOH$ または $NaOH$ を含む $H_3BO_3 \cdot MFAC$ で処理されたラワン合板はいずれも防火作用が飽和する保持率が低く、しかも飽和点での炭化長の値も小さく、 $(NH_4)_2HPO_4$ および $Na_2B_4O_7 \cdot H_3BO_3$ で処理された合板の防火性能を凌駕し、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理のそれに匹敵する。

また、 $LiOH$ を含む $H_3BO_3 \cdot MFAC$ で処理された材料の防火性能は $NaOH$ を含むそれよりややすぐれており、前章の結果と同じ傾向を示した。

残炎、残じんは、 $LiOH$ を添加した場合にいずれも認められなかったのに対し、 $NaOH$ を添加した場合、8%以下の保持率においてラワン合板およびスギ挽板とも残炎はなかったが、保持率が8%から3%へと低下するにともない残じんが約30秒から90秒へと増加した。

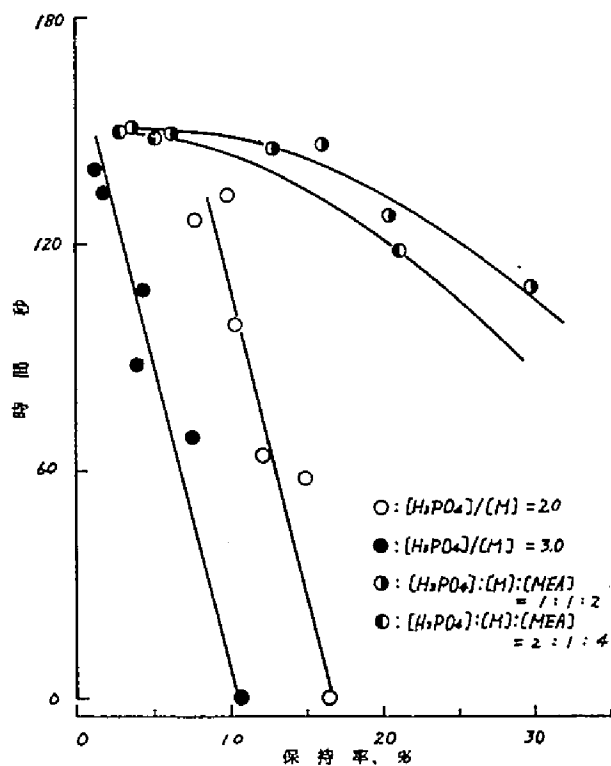


図6-10、防火剤保持率とスキ挽板の消炎時間の関係
 MEA: モノエタノールアミンを略記した
 ・ 接炎中

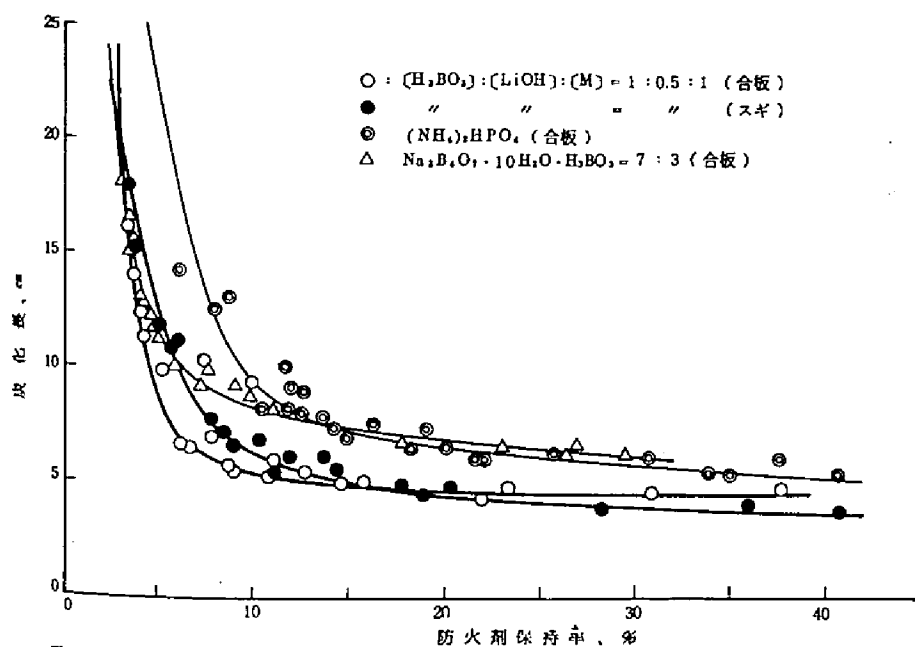


図6-11、 $H_3BO_3 \cdot LiOH \cdot MFAC$ および 無機塩で処理された合板およびスキ挽板の炭化長と防火剤保持率の関係

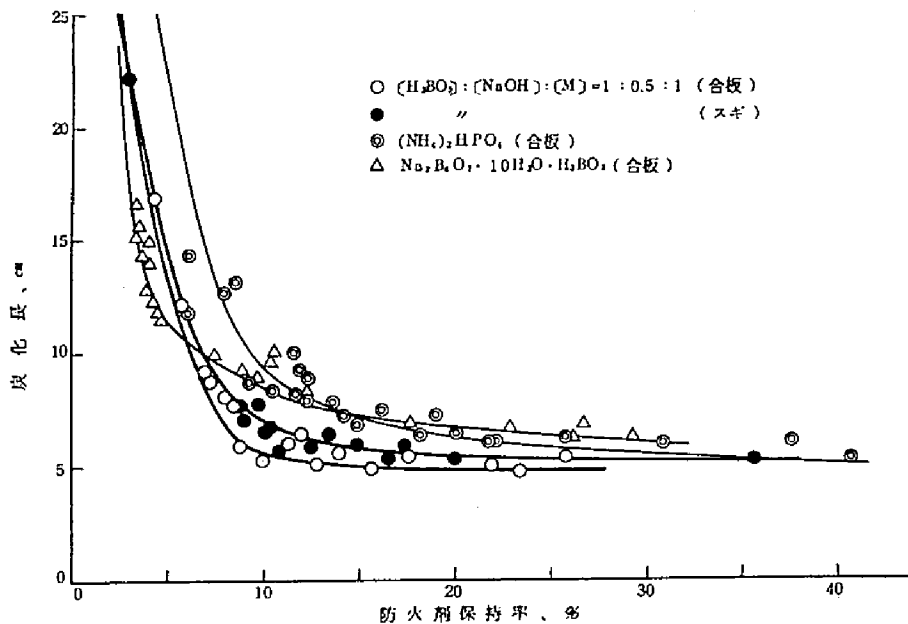


図6・12、 H_3BO_3 : $NaOH$ -MFACおよび燐機塩で処理されたラワン合板およびスギ挽板の炭化長と防火剤保持率の関係

3・5 HBr・MFACおよび H_2SO_4 ・MFACの効果

図6・13はHBr・MFACおよび H_2SO_4 ・MFACによって処理されたラワン合板の炭化長と保持率の関係である。これによると単一无機塩処理合板と H_3PO_4 ・MFAC処理合板のはず

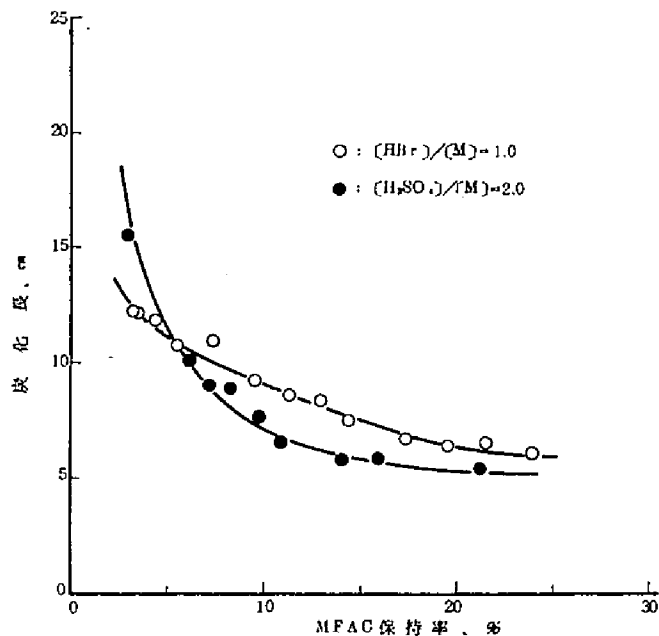


図6・13 HBr・MFACおよび H_2SO_4 ・MFAC処理合板の炭化長と保持率の関係

中間の炭化長を示し、前章で述べたヒノキスライストベニヤおよび濾紙に対する防火作用と同様の結果が得られた。なお本実験の範囲では、残炎、残じんはなく、その防火性能は炭化長のみで級別できる。

スギおよびベイヒの挽板に対しても同様な効果が認められた。

第4節 摘 要

酸・MFACで処理された合板、スギおよびベイヒ挽板についてJIS A1322-1966に規定する方法に準じて防火性能試験をおこない本付加縮合物の実用化の可能性を検討した。また比較のため無機塩系防火剤の性能をも試験した。その結果、酸・MFACによる処理は、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 NH_4Br 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_3\text{BO}_3$ 、ミナリスおよびバイレソートのような公知の無機防火剤よりすぐれた防火性能を示した。すなわち、

1. $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ で処理されたラワン合板、スギおよびベイヒの挽板は保持率約3%で防炎2級に合格し、5~10%で着火、燃焼が完全に阻止され防炎1級に近い性能を示した。

2. MFACの安定剤として常用されるモノエタノールアミンを $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ に添加した場合、防火性能は無添加の場合に比較してやや劣ったが、無機防火剤のそれよりすぐれた防火性能を示した。

3. $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MFAC}$ に LiOH または NaOH を添加して処理したラワン合板およびスギ挽板の防火性能は $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ のそれに匹敵する防火性能を示した。ただし、 $[\text{H}_3\text{BO}_3] : [\text{M}] : [\text{NaOH}] = 1 : 1 : 0.5$ の組成をもつ縮合物で処理された合板では8%以下の保持率において残じんが認められた。

4. $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ および $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MFAC}$ で処理されたラワン合板およびスギ挽板の防火性能は $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ で処理されたそれらに比較してやや劣るが、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ で処理された合板のそれを凌駕した。また、残炎、残じんはともになく、発炎燃焼のみならず表面燃焼の十分な抑制作用が認められた。

文 献

- 1) 石原茂久，満久崇磨，木材研究 No. 37, 16 (1966)
- 2) 今津博，工業材料，16 (13) 77 (1968)
- 3) 阿部寛ほか，合板工業，No. 31, 1 (1964), No. 35, 15 (1964)
- 4) 阿部寛ほか，工業材料，16 (13) 15 (1968)
- 5) "，材料，14，628 (1965)
- 6) " 1 林試報告，No. 194, 127 (1966), No. 200, 155 (1967)
- 7) 農林省林業試験場編，木材工業ハンドブック，丸善 (1973) p. 810

- 8) 布村昭夫ほか，北林試月報，第189号1，(1969)
- 9) 石原茂久，満久崇磨，第20回日本木材学会大会研究発表要旨，東京(1970)，p. 108
- 10) 石原茂久，大羽伸和，満久崇磨，日本化学会第25秋季年会講演予稿集，東京(1971) p.227.

第7章 表面処理による木質材料の防火*

第1節 緒言

集成材あるいは挽材の梁や柱がおよそ $40\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ 以上の断面積をもつ場合、火災による強度低下は少なくすぐれた耐火性を示し、また 22 mm 以上の厚さをもつ挽板、合板、パーティクルボードなどは国際海上人命安全条約に規定する酷しい燃焼試験に耐える^{1~5)}。これは材料表面に形成された炭化層の耐火性によるものであり、この炭化層に保護された大断面の集成材や挽材は激しい火災を経たものであっても材料の特性を失わず、その表面の炭化部分を除いてサンディングをすれば、そのまま内装材料として再使用できることは注目される⁶⁾。これは木材および木質材料にあって、他の高分子材料や金属材料には見られない特質の現われである。

この特質があるために、大断面あるいは厚物の材料においては、材料表面の炭化が阻止され、これが耐火性能を飛躍的に向上させることになる。従来このようなねらいをもって実用化された防火処理の方法は不燃材料による被覆と防火剤による表面処理とに大別される。

防火剤による表面処理は、いずれも材の表面に炭化層を形成させることによって、火災に由来する熱の材料内部への伝導を妨害することを意図しており、その多くはいわゆる発泡性防火塗料の塗布によって熱の遮断に必要な厚さの炭化層を塗料自体によって、主として材料の外側に形成させようとするもので、すでに各種の発泡性塗料が市販されている。

一方、薬剤の注入、含浸による繊維板やパーティクルボードの防火処理は強度や耐水性の低下、膨潤や剝離などによるボードの損傷を招くため、これらの材料の防火加工は特殊な例を除いて、一般に発泡性防火塗料による塗装¹³⁾がおこなわれている¹⁴⁾。

本研究は、酸・MFACとくに $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ を用いた表面処理の防火効果を評価しようとするものであり、この処理において炭化層は材料表面の内側に形成されるという点で発泡性防火塗料の場合とは異なる。もし理想的に性能が発揮されるならば、塗料は素地材料を劣化させないのに対し、この処理は材料の一部を犠牲にせざるを得ないわけであるから、原理的にこの処理の方が劣ることは明白であるが、実際の火災において最も重要なことは材料の一部が劣化するか否かよりも、むしろ火災の拡大が阻止できるか否かにあると考えられる。

なお、防火性能の評価には規格などの絶対的尺度との照合によるものと、他の防火剤との比較によるものとが考えられる。本研究において比較対象としては発泡性防火塗料が適当であろうが、市販品は、その組成の詳細を知ることが不可能に近く、厳密な意味での比較考察の対象となり得ないので、それらとの一応の比較の結果は別報⁴⁵⁾にゆずり、ここでは $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の表面処理は市販品中高性能のもの^{37,40~42)}に匹敵する防火効果をあげたことを付記するにとどめる。

* 石原茂久、満久崇寛、第19回日本木材学会大会にて講演発表(1969、札幌)した。

第2節 実 験

2・1 供試材料

供試材料は燃焼試験の方法により以下の厚さをもつものとした。

2・1・1 厚さ4.0mmの材料

日本工業規格 JIS A1322に規定する燃焼試験に供するものである。

1. ラワン合板：1類合板で第6章と同じものである。
2. 硬質繊維板：湿式製法による市販の硬質繊維板で、比重が0.95のものである。

2・1・2 厚さ5.5mmの材料

試作した鉛直式小型赤外線ガス加熱炉による燃焼試験に供するもので、その寸法は30cm×30cmである。

1. ラワン合板：第6章で述べたと同様、とくに材料を指定し、メラミン・尿素共縮合樹脂接着剤を用いて製造された1類合板で、その比重は0.63、単板構成は1.75—2.00—1.75の3プライである。

2. パーティクルボード：表層材料がシラカバ、コア材料がラワンの3層構造をもつ市販パーティクルボードで、接着剤は尿素・ホルムアルデヒド樹脂である。比重は0.71である。

2・1・3 厚さ22mmのラワン合板

赤外線ガス加熱炉に供するもので、第6章で述べたと同様とくに指定して得たラワン単板により尿素・ホルムアルデヒド樹脂接着剤を用いて製造された合板である。その比重は0.65、その構成は0.75—3.0—3.0—3.0—3.0—3.0—3.0—3.0の8プライである。

2・2・1 防火剤

以下の防火剤を用いた。カッコ内の数字は含浸処理において着火、燃焼の抑制に必要な最小割合である。

1. $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ ； $[\text{H}_3\text{PO}_4] : [\text{M}] : [\text{F}]$ が1 : 1 : 3、1.5 : 1 : 3、2 : 1 : 3および3 : 1 : 3の組成をもつもの（6～7%）。
2. 無機塩類； $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ （10%）、 $(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ （10%）および $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （6%）
3. 尿素・リン酸混合物（以下UPと略記）； $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}] : [\text{H}_3\text{PO}_4] = 2 : 1$ の組成のもの（10%）

2・2・2 処 理

1) 合板の表面処理

刷毛塗またはR. D. Specialties Inc. 製バーコートによった。塗布量は防火剤溶液濃度および塗布回数によって調整した。

塗布後の乾燥により無機塩では $6 \sim 10 \text{ g} / 30 \text{ cm} \times \overset{30}{\text{cm}}$ (以下gのみで記す)の塗布量で、UPでは6gそれで合板表面に固有の結晶を生じた。なお $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は18g以上塗布した場合、乾燥粉末となって剥落するので、18gを最大塗布量とした。 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ は $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}] = 1.0, 2.0$ および3.0の組成をもつ3種類を用いたが、いずれも15gの塗布量では結晶の析出はなく、20gをこえると無色透明の被膜の形成が認められた。塗布後は室温で2ヶ月間風乾した。

2) 硬質繊維板およびパーティクルボードの表面処理

硬質繊維板では、そのもつ撥水性のためボード表面での水溶液保持が困難であることから、また、パーティクルボードでは水溶液の塗布が削片の膨潤や剥離を生じ、ボード表面を損傷することから、これらに対する無機塩およびUP水溶液の塗布処理をおこなうことができなかった。こゝでは合板と同様な方法により $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理をおこなった。塗布後室温で2ヶ月間風乾した。

2・3 燃焼試験

2・3・1 JIS A1322による燃焼試験

第6章で述べた方法によった。

2・3・2 赤外線ガス炉による燃焼試験

第14章で述べる赤外線ガス炉により燃焼試験をおこない、表面温度、裏面温度、着火時間および温度、排気温度、残炎および残じんを測定した。

2・3・3 JIS A1321による燃焼試験

日本工業規格、JIS A1321-1970に定める方法によって厚さ5.5mmの無処理合板の一部を試験した。

第3節 結果と考察

3・1 JIS A1322による防火性能の検討

3・1・1 無処理材料の燃焼

無処理合板は、接炎後7秒で表面に着火し、表面に形成された炎は接炎後2分で試験片上端に達

した。また、加熱炎を除いた後も燃焼を持続し、590秒の残炎および670秒の残じんがあった。

3・1・2 H₃PO₄・MFACで処理された合板の防火性能

H₃PO₄・MFACで処理された合板の燃焼試験の結果を表7・1に示す。

H₃PO₄・MFACの塗布量が6.0g未満の処理合板では無処理合板とは同様接炎後6～10秒で着火し、材料表面に小さな炎の形成が認められた。このような低塗布量であっても展炎性の低下が認められ、 $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 1.0$ のMFACの3g塗布では展炎は5cm未満で、 $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 2.0$ のMFACを2g塗布した場合および $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 3.0$ のそれを1.8g塗布した場合、材料表面の炎が5cmに拡大するに要する時間は約90秒で、無処理合板のその約4倍であった。

$[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}]$ が1.0、2.0および3.0のMFACをそれぞれ10.2g、8.0gおよび7.5gを塗布した合板では、接炎とともにその部分のラワン合板の表面に小さな発泡を生じ、接炎後10～20秒で接炎部周辺にまで小粒子状の発泡が拡大した。加熱炎により接炎部に赤熱が認められたが、炎の形成すなわち着火炎はなかった。また、発煙も認められなかった。残炎は2つの例外を除いていずれにも認められなかった。また、本実験の範囲では残じんがなく、本処理によっては完全な防じん性が付与されていることが示された。

H₃PO₄・MFAC塗布量とJIS A1322によって級別される防災の種類との関係を図7・1に示す。これによると、1.8～3.0gの塗布量で防災2級に、3g以上の塗布量では防災1級に相当する防火性能を有する。この結果に示されるH₃PO₄・MFACの防火性能は、本実験と同様な加熱方法で試験した市販の発泡性防火塗料のそれと同等またはそれ以上であることがわかる。^{5,36,37,40)}

なお、 $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 1.0$ のMFACを11g塗布した合板を15分間加熱した場合、着火はなく、接炎3分で裏面に変色を生じ、6～7分でそこが黒褐色に変色した。加熱時間の経過とともに炭化は進行するものと判断されるが炎災燃焼および表面燃焼はともになく、この塗布量で4.0mmの厚さをもつ合板はほぼ完全な防火性能を得ていることがわかる。

3・1・3 含浸処理との比較

H₃PO₄・MFACおよび(NH₄)₂HPO₄を含浸処理したラワン合板の防火効果(図6・4および6・6)と比較するため、H₃PO₄・MFACおよび(NH₄)₂HPO₄で表面処理したときの炭化長—保持率の関係を図7・2に示す。これによると、H₃PO₄・MFACでは3%未満の保持率で展炎性が抑制され、含浸処理の約 $1/2$ の保持率で、それとは同様な効果を示す。(これは後述する(NH₄)₂HPO₄にも同様な傾向が認められた。)

これは、材料表面におけるMFAC保持率が、木材の着火、燃焼を抑制するに要する保持率よりかなり高く、しかも第12章で述べるようにH₃PO₄・MFACが火炎温度においても残留して

* 肉眼的にはH₃PO₄・MFAC被膜の発泡ではなく、木部の発泡として観察された。

表 7・1 無処理およびH₃PO₄・MFACで表面処理された合板の燃焼性状

組 成	塗布量 g/30cm×30cm	着火時間(秒)				炎の拡がり(秒)				炎の長さ (cm)	残炎 (秒)	残じん (秒)	炭化長 (cm)	消炎時間 (秒)	備 考
		表面	裏面	表面	裏面	5cm	10cm	15cm	20cm						
[H ₃ PO ₄] /ND =1.0	3.0(1.4)*	7.2	なし							4.0	0	0	6.2	6 0.0	煙少
	3.8(1.7)	6.5	〃							3.0	0	0	5.0	6 1.0	煙少
	6.0(.26)	10.2	〃							3.0	0	0	5.0	1 1.8	10秒で小発泡、煙少
	10.6(.49)	なし	〃								0	0	4.5	無着火	18秒で小発泡、無煙
	12.3(.58)	〃	〃								0	0	4.5	〃	15秒 〃、〃
	18.0(.87)	〃	〃								0	0	4.2	〃	11秒 〃、〃
[H ₃ PO ₄] /ND =2.0	2.0(.09)	5.8	なし			98.0	165.0			1 1.8	1.0	0	1 5.3	—	煙少
	4.0(.19)	5.8	〃			85.7				8.0	0	0	9.7	—	〃
	6.0(.28)	6.5	〃							3.0	0	0	5.0	6 0.0	〃
	8.0(.38)	なし	〃								0	0	4.5	無着火	10.8秒で小発泡、煙少
	12.0(.57)	〃	〃								0	0	4.5	〃	15.0秒で小発泡、無煙
	21.6(10.5)	〃	〃								0	0	4.0	〃	14.8秒 〃、〃
[H ₃ PO ₄] /ND =3.0	26.8(13.9)	〃	〃								0	0	4.0	〃	15.1秒 〃、〃
	1.8(.08)	7.0	なし			98.8				7.0	0	0	9.0	1 2 1.0	煙少
	3.0(.14)	6.7	〃			174.5				5.5	1.2	0	6.2	—	〃
	6.4(.29)	8.7	〃							3.0	0	0	5.0	9.5	14.5秒で小発泡、煙少
	7.5(.34)	なし	〃								0	0	4.0	無着火	11秒で小発泡、無煙
	11.3(.52)	〃	〃								0	0	4.0	〃	12.5秒 〃、〃
無処理	13.4(.62)	〃	〃								0	0	4.5	〃	10.4秒 〃、〃
	15.7(.76)	〃	〃								0	0	4.0	〃	14.0秒 〃、〃
	—	7.0	169.0			25.0	70.0	98.0	120.0	BE	590.0	670.0	BE	—	煙多

* カッコ内の数字は保持率(%)を示す。

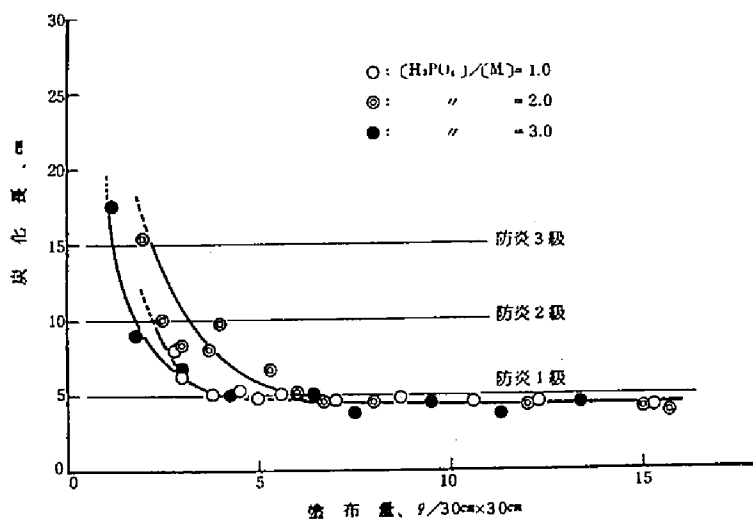


図7-1 塗布量と防火の種類の関係

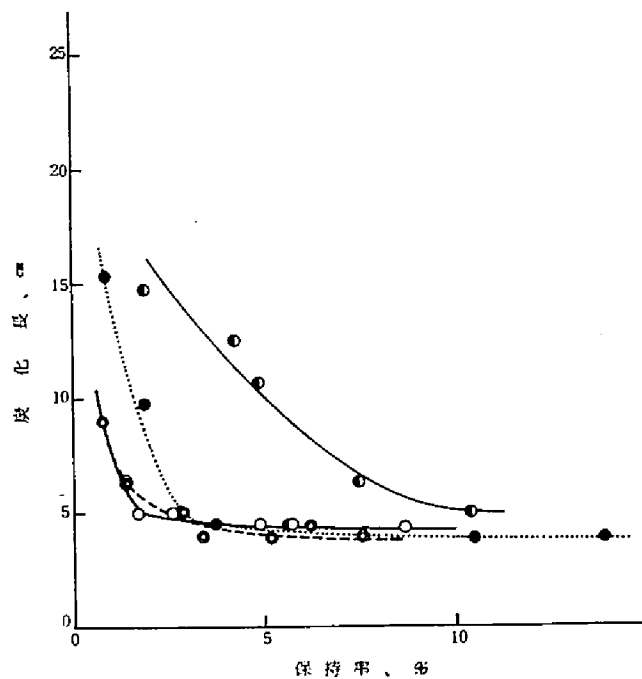


図7-2 H_3PO_4 -MFACおよび $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ で表面処理された
ラワン合板の炭化長と保持率の関係
○ $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}] = 1.0$ 処理
● " " " 2.0 " " " " " " 3.0 " " "
● $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 処理

焼を抑制するために、低保持率であってもこのような防火効果を示すものと考えられる。

3・1・4 UPおよび無機塩で表面処理された合板の防火性能

UPおよび無機塩で表面処理された合板の燃焼試験の結果を表7・2に示す。これによると H_3PO_4 を含むUP、およびリン酸塩の $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $[H_2NC(NH)NH_2]_2 \cdot H_3PO_4$ で処理された合板はいずれもほぼ同様な燃焼性状を示した。これらは、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ に比較してその性能はやゝ低いが、UPでは13.5gで、 $(NH_4)_2HPO_4$ および $[H_2NC(NH)NH_2]_2 \cdot H_3PO_4$ はそれぞれ22gおよび19.8gで防災1級に合板する性能を有することがわかる。

このようにリン酸塩または H_3PO_4 を含む防火剤で表面処理された合板はかなり高度の防火性能をもつが、すぐれた強塩基性防火剤として知られる $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ は最大塗布量の18gで炭化長19cm、残じん23秒で規格に定める防火性能は得られなかった。含浸処理において、残じんはあるが6.0%の保持率で発炎燃焼を完全に阻止する性能をもつ本剤がこのように低い防火性能を示すにとどまる理由を本実験の範囲では明らかにできなかった。

3・1・5 無処理および表面処理硬質繊維板の燃焼性

無処理および $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理硬質繊維板の燃焼試験の結果を表7・3に示す。また図7・3に炎の長さと $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 塗布量の関係を示す。

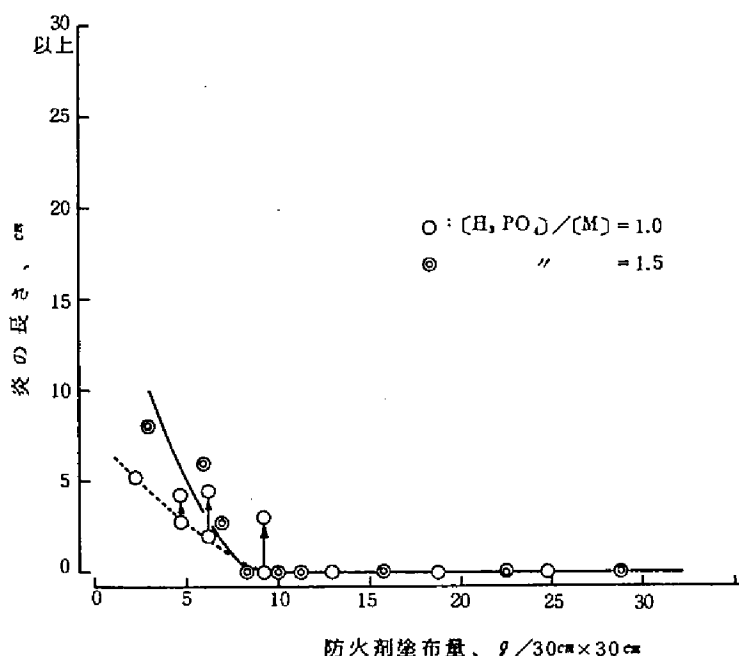


図7・3、硬質繊維板に対する防火剤塗布量と発炎性の関係

表7・2 UP*および無機塩で表面処理された合板の燃焼性状

処 理	塗 布 量 g/30cm×30cm	着火時間(秒)		炎 の 拡 が り (秒)				炎の長さ (cm)	残炎 (秒)	残じん (秒)	炭化長 (cm)	消炎時間 (秒)	備 考
		表 面	裏 面	5cm	10cm	15cm	20cm						
UP	** 4.4(2.0) 6.6(3.1) 8.0(3.9) 10.0(4.8) 14.0(6.8) 15.2(7.4) 32.0(15.4)	7.1	7.1	19.8	52.0	101.0		19.0	0	0	23.5	163.0	煙少
		5.1	"	73.2				9.0	0	0	13.5		"
		6.8	"	120.0				7.0	0	0	10.8	178.0	"
		6.4	"					7.0	0	0	10.5	81.5	"
		9.1	"					2.0	0	0	4.5	20.0	"
		14.0	"					3.0	0	0	5.0	15.0	15.0秒で小発泡、煙少
リン酸水素ニ アンモニウム	6.4(2.9) 8.8(4.2) 10.8(4.9) 16.0(7.5) 22.0(10.4)	6.0	6.0	16.0	88.0			12.0	0	0	14.8		煙多
		7.0	"	28.0	117.0			11.0	0	0	12.5		"
		9.0	"	95.0				9.0	0	0	10.8		"
		7.0	"	180.0				5.0	0	0	6.4		"
		9.0	"					4.0	0	0	5.0	145.0	煙や>少
リン酸ジグア ニン	4.4(2.1) 9.2(4.4) 12.8(6.2) 15.4(7.3) 19.8(9.3)	8.0	8.0	17.0	33.0			11.0	0	0	14.6		煙多
		10.0	"	75.0	120.0			11.0	0	0	11.8		"
		11.0	"	92.0				8.0	0	0	9.5		"
		12.0	"	115.0				6.0	0	0	6.8	175.0	煙や>少
		15.0	"					4.0	0	0	5.0	161.0	"
モリブデン酸 ナトリウム	2.0(1.0) 4.0(1.9) 8.0(4.0) 15.0(7.3) 18.0(8.5)	9.8	9.8	17.0	54.0	83.0	99.0	BE	0	6.0	BE		煙多
		9.1	"	21.0	47.0	64.0	80.0	BE	0	4.0	BE		"
		12.0	"	29.0	57.0	81.0		18.0	0	3.0	22.0	139.0	"
		14.0	"	28.0	62.0	80.0		16.0	0	18.0	19.0	129.0	"
		14.2	"	32.0	61.0	82.0		17.0	0	23.0	19.0	112.0	"

* [(NH₂)₂CO] : [H₃PO₄] = 2 : 1
 ** カッコ内の数字は保率率(%)を示す。

表 7 - 3 H₃PO₄・MFAC処理および無処理硬質繊維板の燃焼性状

処 理	塗 布 量 g/30cm×30cm	着火時間(秒)		炎 の 拡 が り (秒)				残炎 (秒)	残じん (秒)	炭化長 (cm)	消炎時間 (秒)	備 考
		表 面	裏 面	5cm	10cm	15cm	20cm					
H ₃ PO ₄ ・MFAC 〔H ₃ PO ₄ 〕/ 〔M〕 =1.0	2.3 (0.7) *	2 2.0 **	なし	155.0				2.3	0	7.3	*** 28.0(121.0)	煙少
	4.6 (1.4)	22(98)	〃					0	0	6.2		煙少
	9.3 (2.7)	21(90)	〃					0	0	4.6	26.0(113.0)	19.5秒で小発泡、無煙
	1 2.8 (3.8)	なし	〃					0	0	4.5	無着火	21.5秒で 〃、〃
〃 〔H ₃ PO ₄ 〕/ 〔M〕 =1.5	1.4 (0.4)	6 6.0	なし	108.8				5.8	0	7.6		煙少
	6.0 (1.8)	7 1.0	〃	142.0				0	0	6.9	3 7.0	煙少
	8.4 (2.5)	なし	〃					0	0	5.3	無着火	18.0秒で小発泡、無煙
	1 0.0 (3.0)	〃	〃					0	0	4.7	〃	19.0秒 〃、〃
	1 3.4 (3.9)	〃	〃					0	0	4.5	〃	19.0秒 〃、〃
	1 5.8 (4.6)	〃	〃					0	0	4.5	〃	19.0秒 〃、〃
	1 6.0 (4.7)	〃	〃					0	0	4.5	〃	21.0秒 〃、〃
無処理	1 6.2 (4.8) ****	なし	なし					0	0	5.0	無着火	19.0秒で小発泡、無煙 69.8秒で裏面黒褐色に 変る
	—	2 0.0	16 2.0	39.0	83.0	115.0	129.0	515.0	59 0.0	BE		煙多

* カッコ内の数字は保持率(%)を示す。

** カッコ内の数字は消炎後再着火した時間を示す。

*** カッコ内の数字は再着火後消炎した時間

**** 15分間加熱をした。

無処理硬質繊維板の着火は20秒の接炎を必要とし、合板のその約3倍の着火遅れが認められた。また展炎速度も合板に比較してやや小であったが、ひとたび着火すると激しく燃焼した。なお、残炎および残じんは合板に比較して小であった。

これに対し、 $[H_3PO_4] / [M] = 1.0$ のMFACを2.3～9.3 gを塗布した硬質繊維板は合板のそれと同様に着火した。これは5～10秒の後一応消炎し、その後炭化部に小さく再着火して20～25秒炎を保持（加熱炎を除くと消炎した）した後、再び消炎した。表中カッコ内の数字は再着火、再消炎の時間（秒）を示す。また図中の矢印は再着火による炎の拡大を示す。この結果をもつMFACは塗布量の増加により無着火となった。また、2.3 gの塗布量で防災2級、9.3 gのそれで防災1級に相当する防火性能が認められた。

$[H_3PO_4] / [M] = 1.5$ のMFAC処理では、それが1.4 gの低塗布量であっても再着火の現象は認められず、防火性能は上述のものを凌駕した。

同表に塗布量16.2 g、加熱時間15分の結果を併記したが、ボードの表面、裏面ともに着火はなかった。その燃焼試験の経過をみると、接炎によって接炎部に小さな米粒様の発泡を生じて炭化するが、表面での着火はなかった。裏面は接炎開始後5分34秒で水分と考えられるわずかな白煙を生ずるがこれは30秒前後で消失した。接炎後6分30秒で裏面に黒褐色の変色が認められたが着火はなく、15分間の接炎によっても発炎燃焼、表面燃焼はともに認められなかった。

なお、発煙は上述の白煙を除いて肉眼的にはほとんど認められなかった。

3・2 赤外線ガス炉による防火性能の検討

3・2・1 無処理合板の着火時間および着火温度

厚さ5.5 mmの無処理合板を種々の試片表面とバーナ表面の距離D cmで加熱したときの合板の表面温度—時間の関係を図7・4に示す。図中の数字はDの距離を示し、対応する裏面温度は同数字にBを付して示した。また表7・4にDと着火温度および着火時間の関係を示した。これによると、

表7・4 Dと着火温度および着火時間の関係

D cm	合板表面温度* °C	着 火 時 間
5	395 (520)**	1' 02" 0 (1' 21" 8)**
10	390 (530)	2' 11" 5 (2' 17" 5)
15	370 (505)	5' 15" 0 (5' 20" 0)
20	385 (495)	19' 13" 0 (19' 18" 0)

* 着火直前の温度で示した。

** カッコ内の数値は口火なし着火（発火点）を示す。

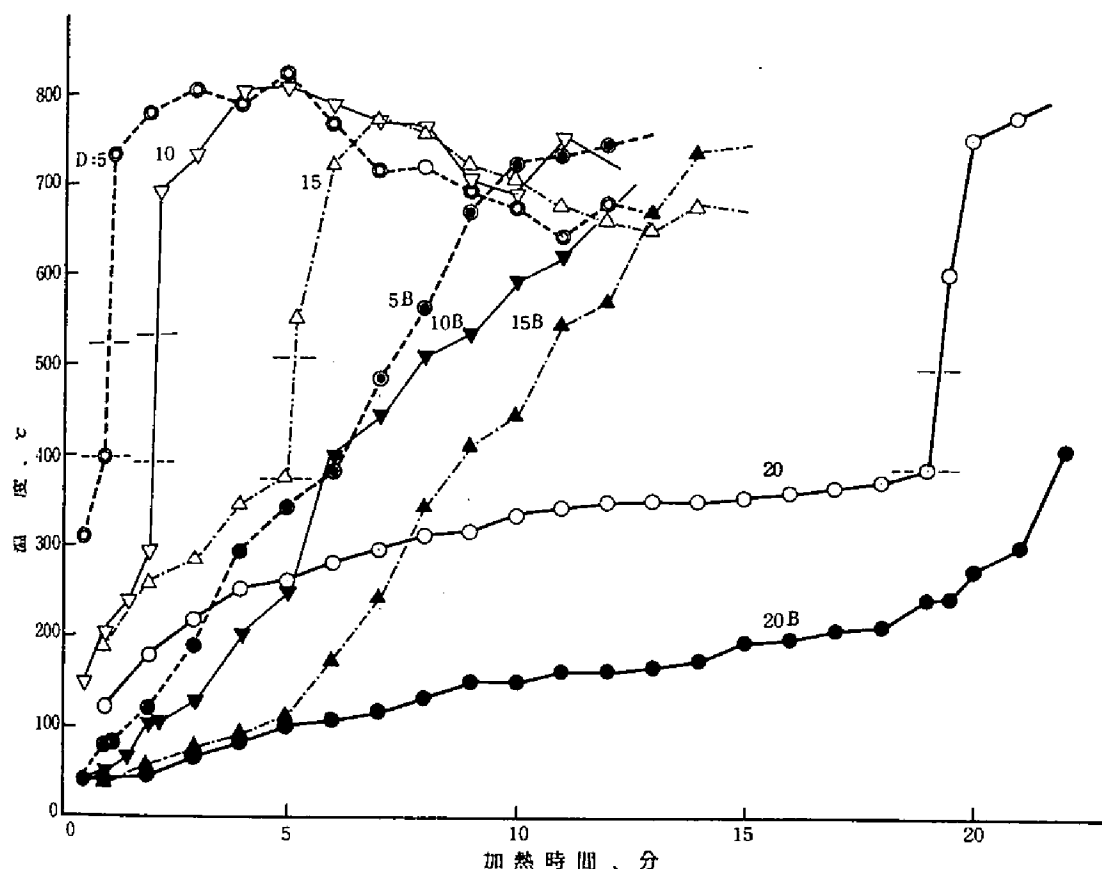


図7-4、種々のDで加熱したときの無処理ラワン合板の表面および裏面温度と加熱時間の関係
(図中の数字はD (cm)を示し、裏面温度はBを付して示した)

Dが大きくなるに従い着火時間は延長するが、本実験の範囲では、 $D=20$ cmまで着火が認められ、着火とともに表面温度は急激な上昇を示した。着火時の合板表面の温度はDの差によって大きく変わることがなく口火着火で $370 \sim 385 \sim 390^{\circ}\text{C}$ 、発火で $495 \sim 513 \sim 530^{\circ}\text{C}$ であった。
($16 \sim 23, 26$)
これらの温度は、木材の口火着火温度および発火温度と大略一致する。

厚さ 5.5 mmのラワン合板の裏面温度は、表面に着火後 $1 \sim 2$ 分で上昇が加速される。また表面での燃焼が進行するのに伴い炭化層に亀裂を生じ、裏面への空気の供給がはじまると合板全体の爆発的な燃焼がおこった。

3・2・2 UPで処理された合板の防火性能

無処理およびUPで処理された合板の燃焼試験の結果を表7・5に示す。表によれば、 4.0 gの塗布量の合板の着火に要する時間は無処理のそれより短い、塗布量の増加に従い延長されると

もに着火温度が上昇し、着火に対する抑制効果が認められる。また 4.0 g を塗布した合板には残炎、残じんがともに認められるが、無処理のそれに比較して小さい。塗布量の増加に従い残炎、残じんはともに短縮され、防火性能および防じん性能の向上が認められるが、着火、燃焼を完全に阻止するためには 30 g 以上の塗布を必要とした。

表 7・5 無処理、UP 処理および $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理合板の燃焼性状

(D: 5.0 cm、加熱時間 15 分)

防 火 剤	塗 布 量 g/30cm×30cm	着火時間* 分 秒	着火時の 表面温度℃	残 炎 分 秒	残じん 分 秒
無 処 理	—	1' 02"	390	2' 19"	30' 以上
UP	4.0 (1.4)**	47"	438	1' 58"	12' 30"
	8.0 (2.9)	1' 34"	480	1' 06"	2' 50"
	13.0 (4.6)	1' 49"	495	48"	1' 20"
	31.0 (10.9)	着火なし	—	0	0
$H_3PO_4 \cdot MFAC$ (H_3PO_4) / (M) = 1.0	4.0 (1.4)	2' 37"	515	1' 15"	2' 02"
	6.8 (2.4)	3' 16"	525	1' 09"	2' 00"
	9.1 (3.2)	着火なし	—	0	0
	11.9 (4.2)	"	—	0	0

* 口火着火

** カッコ内の数字は保持率 (%) を示す。

3・2・3 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ の防火性能

$H_3PO_4 \cdot MFAC$ で表面処理された合板の燃焼試験の結果を表 7・5 に、温度—時間の関係を図 7・5 に示す。

塗布量 4.0 g の合板の着火時間は無処理のそれよりかなり遅く、着火温度は無処理合板に対して 125℃、UP 処理合板に対して 35～80℃高く、着火に対する抑制効果はかなり大きい。また着火後の表面温度の上昇が無処理に比べて小さく、その最高温度は無処理より約 150℃低い 650℃にとどまった。この時、合板表面に形成される炎は青白色で、他の処理にみられる赤橙色の部分はほとんど認められなかった。また裏面温度は合板表面に炎が形成されると徐々に上昇し、試験片の亀裂の発生により、一時表面温度をこえる温度を示したが、その最高温度は無処理のそれより 200℃ほど低かった。

このように低塗布量であっても $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理合板はかなりの燃焼抑制性能をもつこと

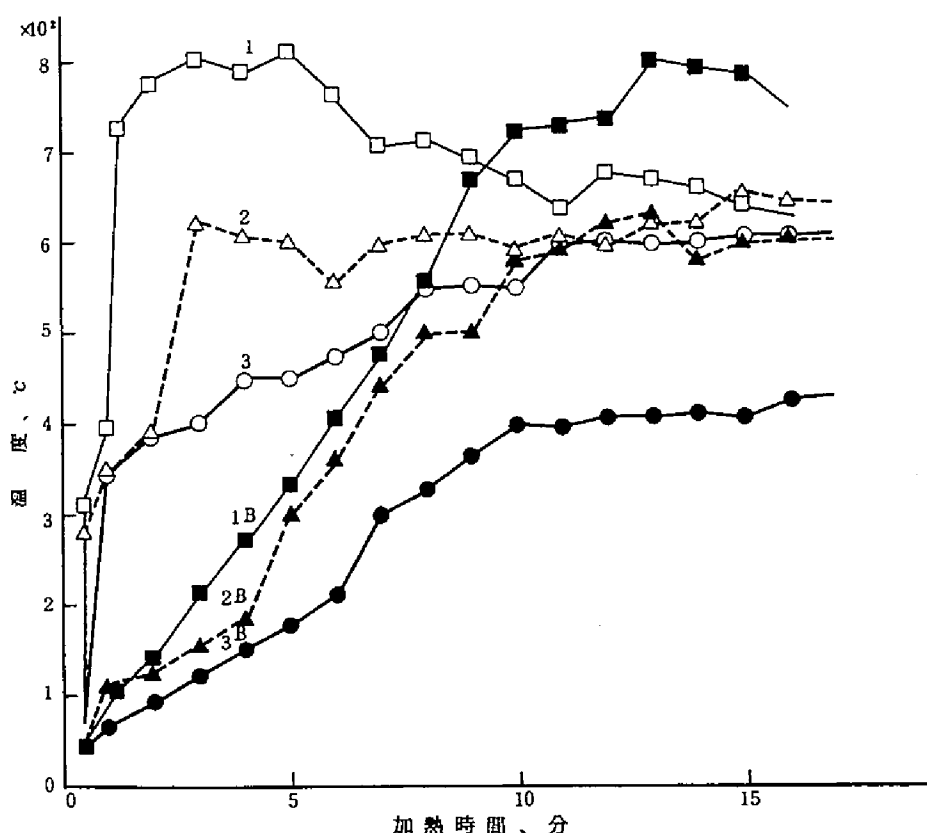


図7-5、 H_3PO_4 -MFAC塗布合板の温度変化(D:5.0cm)
(1:無処理、2:4.0g塗布 3:9.1g塗布、Bは裏面温度を示す)

がわかった。

塗布量が6.8gの合板では着火がさらに遅れ、また着火温度の上昇もあって、着火、燃焼に対する抑制効果の向上が認められたが、残炎、残じんは4.0gを塗布した合板との間に大きな差はなかった。

H_3PO_4 -MFACを9.1g塗布した合板では加熱開始後30秒以内で表面全体が黒褐色に変化して、8分で表面温度は550℃、11分で600℃となりラワン¹⁸⁾の発火温度を越えるが合板の着火は認められなかった。また、表面での着火、発炎燃焼が阻止されているために裏面温度の上昇は緩慢で、加熱10分では一定となる。さらに、未着火のまま15分間を経過するので残炎はなかった。また、残じんも認められず、本法と同様な加熱方式をとる試験炉で燃焼試験した市販の高性能発泡性防火塗料^{40~42)}と同等またはそれ以上の燃焼抑制効果が認められた。

このような燃焼抑止効果は、材料表面に形成される被膜の発泡など物理的な作用も考えられるが、

H₃PO₄・MFACによって着火、燃焼が阻止され、燃焼拡大の最大の要因である発炎燃焼による輻射²⁵⁾のないことおよび第9、12章で述べるように活性炭素表面形成の阻止による表面燃焼の抑制と不活性炭化層の断熱効果の寄与が大きいものと考えることができよう。

3・2・4 無処理およびH₃PO₄・MFAC処理パーティクルボードの燃焼性

無処理およびH₃PO₄・MFAC処理パーティクルボードをD:10cm、加熱時間17分の燃焼試験をおこなったときの結果を表7・6に、またこの温度-時間の関係を図7・6に示す。これによると、無処理パーティクルボードは、無処理合板(図7・4)とはほぼ同様な着火、燃焼の過程をたどる。燃焼中の表面の最高温度は800℃にも達し、激しい燃焼が認められた。裏面温度もまた合板の場合と同様ボード表面での燃焼の開始とともに徐々に上昇し、加熱10分で500℃に達した。加熱15分では裏面での着火が認められ、この時点の表面温度より高温を示した。

表7・6 無処理およびH₃PO₄・MFAC処理パーティクルボードの燃焼試験結果
(D:10cm、加熱時間17分)

処 理	塗 布 量	着火時間* 分 秒	着火時の表 面温度*	残 炎 分 秒	残じん 分 秒
無 処 理	——	2' 17"	385	10'以上	10'以上
H ₃ PO ₄ ・MFAC	3.9(1.2 ^{**})	7' 47"	680	48'	0
[H ₃ PO ₄] / [M]	6.7(2.1)	な し	——	0	0
= 1.0	7.7(2.4)	な し	——	0	0
	15.9(4.9)	な し	——	0	0

* 口火着火

** カッコ内の数字は保持率(%)である。

H₃PO₄・MFACを3.9gを塗布したパーティクルボードの着火時間は7分45秒で、無処理のその3倍以上の着火遅れを示し、またこの時の表面温度は680℃で、着火に対するH₃PO₄・MFACの抑制効果が認められるが、ひとたび着火すると、急激な展炎を生じ、表面温度は800℃に到達した。また裏面温度は無処理のような急な上昇はなく、なだらかに上昇し、一般計算危険温度⁴³⁾を越えたのは加熱開始後13分を経過したときであった。

また、塗布量を6.9gとしたとき、3分間の加熱で、その表面温度は無処理の着火温度を越え、着火、燃焼はなく、残じんも認められなかった。裏面温度の上昇は緩慢で17分間の加熱時に200℃に達するにとどまった。この塗布量でパーティクルボードの着火、燃焼はは

抑止されたものと考えることができる。これ以上の塗布をおこなった場合、塗布量の増加による燃焼抑制効果の向上はとくに認められなかった。

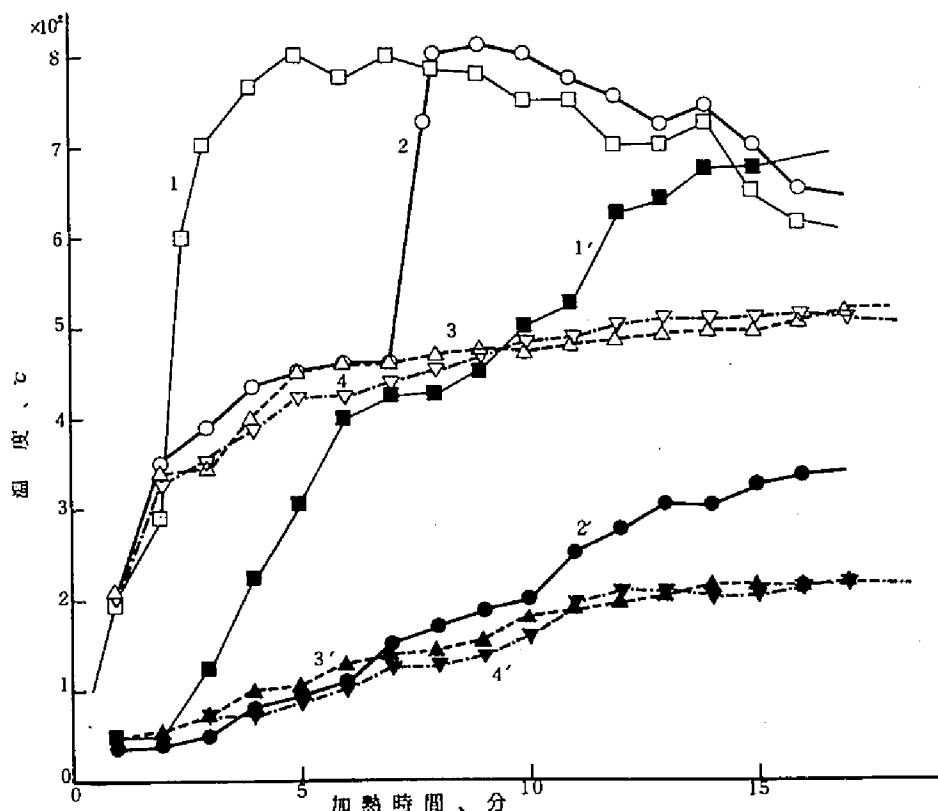


図 7-6、 H_3PO_4 ・MFAC 処理パーティクルボードの加熱時間と表面温度および裏面温度の関係 (1:無処理、2:3.9g 3:7.9g、4:15.9g)

3・2・5 排気温度による燃焼性の検討

厚さが 5.5 mm および 21.8 mm の無処理合板の排気温度-加熱時間の関係を第 15 章の図 15・10 に示す。また、参考のため JIS A1321-1970 の標準加熱温度曲線、標準排気温度曲線および 5.5 mm のラワン合板を加熱したときの排気温度を同図に示した。これによると、5.5 mm の厚さをもつ無処理合板では約 1 分で着火して、その後激しい発炎燃焼を約 9 分間持続した。これにともないその間排気温度は大約 700℃を保つが、以後発炎燃焼の衰えとともに低下する。これに対し、21.8 mm の厚さをもつ合板も約 1 分間で着火して、激しい発炎燃焼を約 10 分間持続した。その間の排気温度は大約 700℃を保った。また、JIS A1321-1970 項で上述 5.5 mm 合板を試験した場合、加熱 10 分で排気温度は大約 500℃に達し、発炎燃焼の消長にともなって

変化した。このように排気温度は発炎燃焼の消長に対応し、無処理木材の場合とほぼ同様な結果が得られた。^{46.47)}

防火剤で表面処理された合板の排気温度-時間の関係を図7・7に示す。これによると、UPを8.0 g塗布した合板の排気温度は着火によって急激に上昇し、加熱開始後3分で最高温度に到達するが、無処理合板に比較してかなり低く、発炎燃焼抑制効果が認められる。

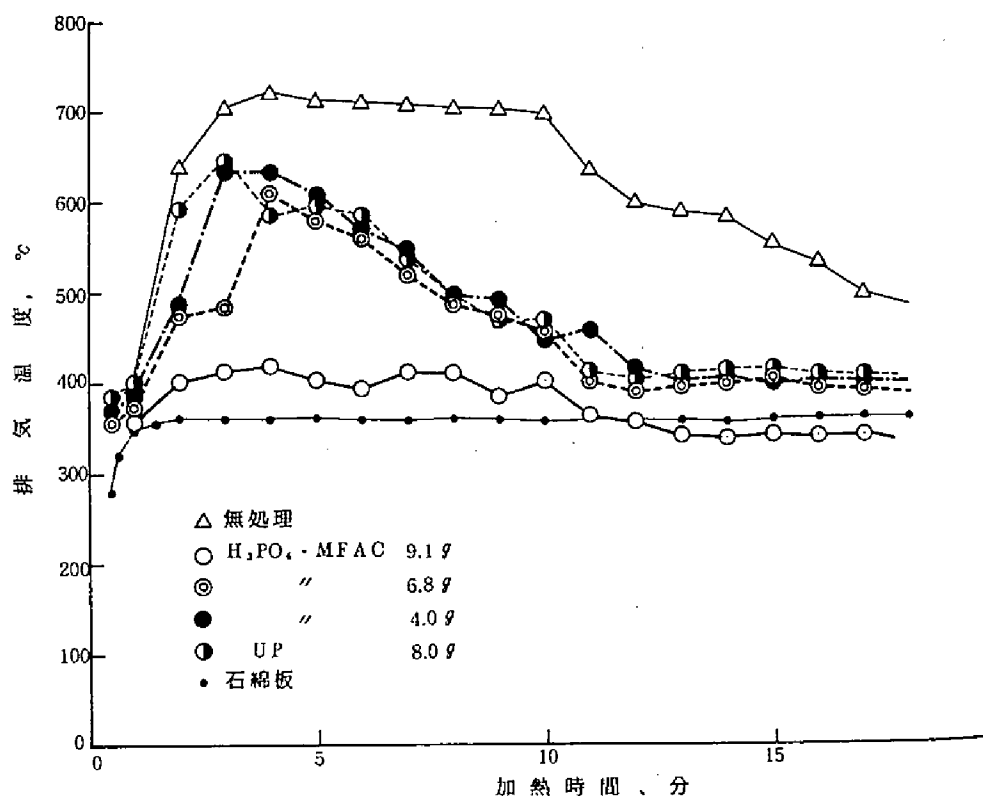


図7・7 無処理および表面処理合板の排気温度と加熱時間の関係、(D:50cm)

H₃PO₄・MFACを塗布した合板で、着火のあるものはUP処理合板とほぼ同様の排気温度-時間曲線を示すが、塗布量の増加に伴ない排気温度の最高温度は低くなり、高温を維持する時間も短縮される。H₃PO₄・MFACを9.1g以上塗布した合板では着火がなく、ここに図示した9.1g塗布合板の排気温度は常に無処理合板のそれより約300℃低温側にあり、加熱開始後10分の間は、第14章で述べる石棉板の排気温度より20~50℃高い温度を示すにとどまり、12分を経過すると石棉板より低い排気温度となった。これを第14章の燃焼試験の結果(3・1)に照らして評価すれば、H₃PO₄・MFACの場合、9.1gの塗

布量で合板の片面加熱による着火、燃焼を完全に抑制することができる。

第4節 摘 要

こゝでは注入処理において好結果の得られた $H_3PO_4 \cdot MFAC$ と数種の防火剤によって合板、パーティクルボードおよび硬質繊維板に対して表面塗布をおこない、2つの燃焼試験法によってその防火性能を比較検討した。

1. $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 、UP および無機塩の水溶液をバーコートまたは刷毛により塗布した。無機塩では $6 \sim 10 g / 30 cm \times 30 cm$ (以下 g のみで示す) の塗布量で、UP では $6 g$ で材料表面に固有の結晶を析出した。 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ は $[H_3PO_4] / [M] = 1.0 \sim 3.0$ のものを用いたが、いずれも $15 g$ の塗布量では結晶等の析出はなく、 $20 g$ をこえると無色透明の被膜の形成が認められた。

2. JIS A1322 の燃焼試験の結果によると $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $[H_2NC(NH)NH_2]_2 \cdot H_3PO_4$ 、UP、および $H_3PO_4 \cdot MFAC$ によって合板に耐炎性を付与することができた。とくに $H_3PO_4 \cdot MFAC$ の防火効果は著しく、 $5 g$ 未満の塗布で防災1級の耐炎性が得られ、市販の発泡性防火塗料と同等またはそれ以上の性能が認められた。

3. $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理では、含浸処理の約 $1/2$ の保持率で、それと同程度の防火性能が得られた。含浸処理においてすぐれた防火性能を示す $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ では耐炎性が認められなかった。

4. 硬質繊維板は撥水性であるため $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 以外の水溶液の表面処理は不可能であった。

硬質繊維板に対する $H_3PO_4 \cdot MFAC$ の効果は合板のそれとほぼ同じであった。

5. 赤外線ガス炉による燃焼試験において無処理合板は $385^\circ C$ で口火着火し、 $513^\circ C$ で発火した。

処理合板では防火効果の大小により着火時間、着火温度に相異が認められた。処理で着火の認められた材料の燃焼表面温度は無処理のそれに比較して一般にやや高温を示した。

6. 赤外線ガス炉による燃焼試験では、合板に対して、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ では $9.1 g$ 、UP では $3.1 g$ の塗布量で着火、燃焼を完全に抑制できた。パーティクルボードに対し、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ は $6.7 g$ の塗布量で着火、燃焼を抑制することができた。

7. 赤外線ガス炉による燃焼試験では、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 以外の防火剤で処理された合板の防火性能は低かった。

文 献

- 1) W. J. Ollis, Building Materials, No. 1217 (1967)
- 2) H. E. Thompson, Forest Products J. 8 (4) 31-A (1958)
- 3) H. Dorn und K. Egner, Holz als Roh-und Werkstoff., 25, 308 (1967)

- 4) 例えば, C. T. Webster and L. Ashton, Natl. Bldg. Studies Tech. Paper No. 6 (1951)., NFPA, Fire Protection Handbook, NFPA, (1969), p. 2128.
- 5) H. L. Vandersall, J. Fire and Flamm., 2, 97 (1971).
- 6) Ann. What about Fire, American Inst. Timber Construction (1972) p. 12.
- 7) 石原茂久, 材料, 18, 875 (1969)
- 8) F. C. Beall, Wood Sci., 5 (2) 102 (1972)
- 9) R. M. Knudson and R. B. Williamson, Wood Sci. Techn., 5, 176 (1971)
- 10) E. L. Schaffer, U. S. Forest Serv. Res. Paper FPL 69 (1967)
- 11) " " " " , Res. Note FPL-0145 (1966)
- 12) 石原茂久, 満久崇磨, 木材 研究 No. 34 156 (1965)
- 13) " " " " , *ibid*, No. 37, 16 (1966)
- 14) 石原茂久, 材料, 14, 622 (1965)
- 15) 齊藤文春, 火災, 20, 68 (1970)
- 16) R. F. Prince, Proceedings National Fire Protection Association 1915 106-49
- 17) D. L. Simms and D. I. Lawson, Brit. J. Appl. Phys., 3, 288 (1952). D. L. Simms, Comb. Flame, 4, 298 (1960), 5, 369 (1961), 6, 303 (1962), D. L. Simms and M. Law, *ibid*, 11, 377 (1967)
- 18) 秋田一雄, 消防研究所報告, 9, 1 (1959)
- 19) S. B. Martin, 10th Symp. on Comb., 877 (1965), N. J. Alvaras and S. B. Martin, 13th Symp. on Comb., 905 (1971)
- 20) W. D. Weatherford, Jr., D. M. Shepard, 10th Symp. on Comb., 897 (1965)
- 21) P. L. Blackshear and U. J. Alveras, Comb. Sci. Tech., 1, 407 (1970)
- 22) A. Varma, F. R. Steward, J. Fire. Flamm., 1, 154 (1970)
- 23) W. K. Smith, Naval Weapons Centr. China Lake, Calif. Technical Note 40604 - 8 (1968)
- 24) W. K. Smith and J. B. King, J. Fire Flamm., 1, 271 (1970)
- 25) J. N. de Ris, 12th Symp. on Comb., 241(1969), J. S. Kim, J. N. de Ris and F. W. Krosser, 13th Symp. on Comb., 949 (1971)
- 26) A. N. Koohyar and C. M. Sliepcevich, Univ. Oklahoma Res. Inst. Memorandum. 1581-1 (1967)
- 27) D. L. Simms, Comb. Flame, 7, 253 (1963)
- 28) L. Margaret, Radiation from fires and building seperation, Fire Res. Technical Paper No. 5, Her Majesty's Stationery Office, London 1963.
- 29) D. L. Schmit, Wright Air Deuelop. Div. Rept., 60-862 (1961)
- 30) 石原茂久, 接 着, 14, 21 (1970)
- 31) 齊藤文春, 昭和43年度建築研究所 年 報 p.229.
- 32) J. F. Rakaszawski and W. E. Paker, Carbon, 2, 53 (1964)
- 33) R. P. Ware, Advances in Chemistry Series No. 9, A C S (1959)

- p.21.
- 34) D. H. Solomon, The Chemistry of Organic Film Formers, John Wiley & Sons, Inc., (1967) p.235
 - 35) 石原茂久, 満久崇磨: 未発表資料
 - 36) R. B. Drubel and W. E. F. Rupprecht, Forest Prod. J., 11, 152 (1960)
 - 37) 阿部寛, 工業材料, 16, No. 13, 15 (1968)
 - 38) 阿部寛ほか, 合板工業, No. 31, 1 (1964)
 - 39) R. W. Little, Flameproofing Textile Fabrics, REINHOLD PUBLISHING CORP., (1947) p. 77.
 - 40) K. Stumpp, Holz als Roh-und Werkstoff, 14, 458 (1956)
 - 41) " , Holz-Zentralblatt, Nr. 72, 16, Juni, 1967, S. 1141-1143.
 - 42) S. C. Juneja, Forest Products Laboratory, Ottawa, Ontario, Information Report OP-X-23 (1969)
 - 43) 例えば, 日本建築学会設計々画パンフレット No. 20, p. 2 (1968)
 - 44) 例えば, 斎藤文春, 工業材料, 16 (No. 13), 117 (1968), D. Sfintesco, "Furnace Tests and Fire Resistance", Building Sci. Ser. 10, U. S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, 29 Sept. (1967).
 - 45) 石原茂久, 満久崇磨, 第19回日本木材学講演要旨 p. 162, (1969)
 - 46) J. E. Ryan, Ignition, Heat Release and Noncombustibility of Materials, ASTM STP 502, American Soc. Testing and Materials, 1971, pp 11 - 23.
 - 47) E. E. Smith, ibid, pp. 119-151

第 8 章 示差熱分析法および熱重量分析法による防火機構の検討*

第 1 節 緒 論

防火加工されたセルロース材料や木材の熱分解と燃焼抑制機構を検討するために種々の熱分析法のうち示差熱分析法 (DTA と略記する) および熱重量分析法 (TG) がしばしば用いられている^{1~7)}。種々の外圍条件の下で、DTA では加熱による試料の相変化や熱分解に伴う熱の吸収や放出を捕捉することができ、また TG では加熱による重量変化を追跡することが可能で、燃焼試験では得られない知見を与える。不活性気流中の TG の研究結果から、例えば、セルロースに対する $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の作用の特徴は熱分解による重量減少の活性化エネルギーを低下させ、セルロースの熱分解開始温度を低温側に移行させることおよび熱分解残渣を著しく増加させることにある。

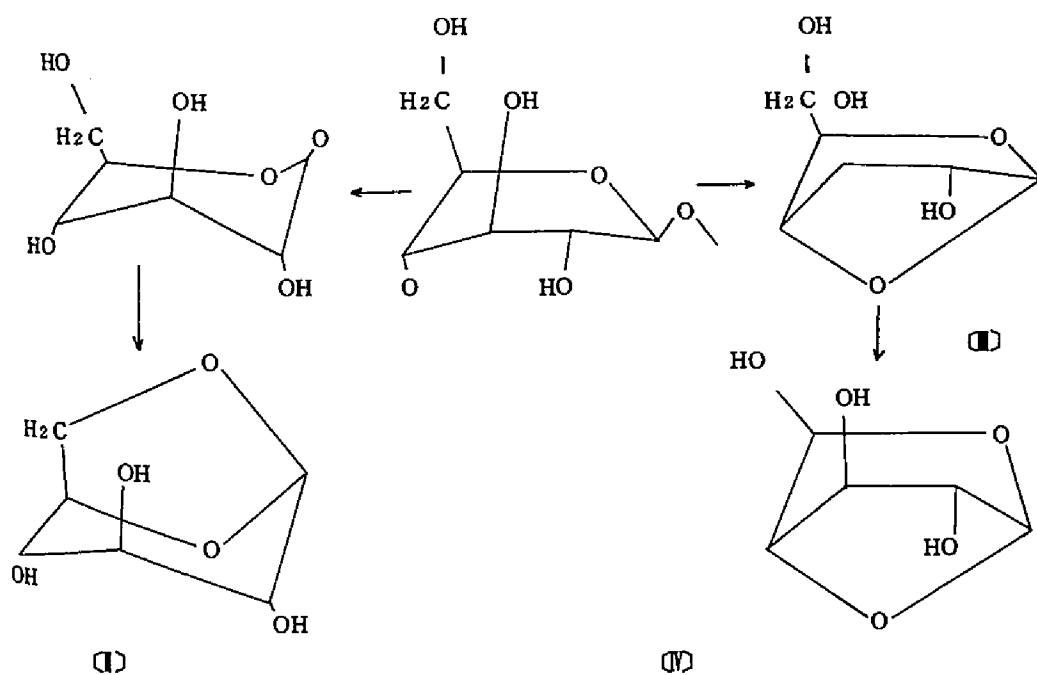
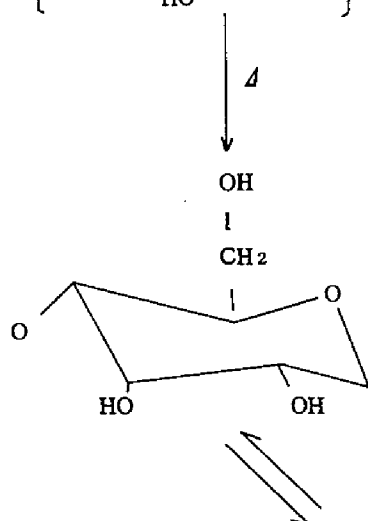
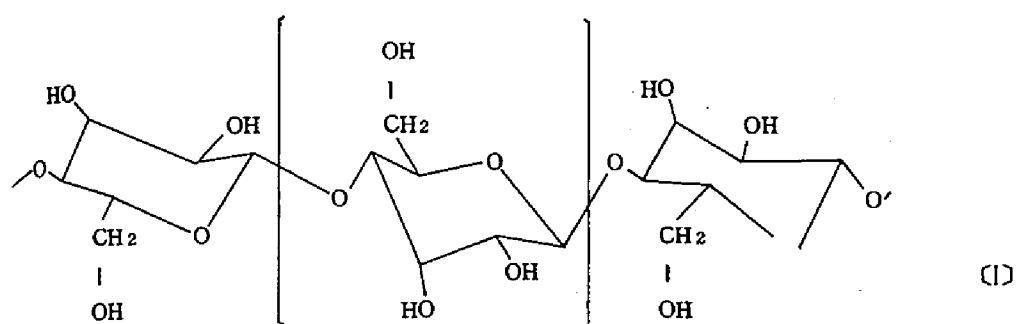
熱分解の活性化エネルギーは重量減少、吸・発熱量あるいはその他のいずれによるかによっても、あるいは解析法によっても、また研究者によっても異った値を与えており、各種の耐熱性高分子化合物を相互に比較するならば、活性化エネルギーの大きい方が耐熱性にすぐれていることになるが、同一材料に対する防火処理の影響を比較するならば、活性化エネルギーが低いものほど一般に難燃化の程度が高い。

セルロースの熱分解過程にはいくつかの提案^{8~10)}があるが、例えば次式で示される $[I] \rightarrow [I]$ あるいは $[I] \rightarrow [IV]$ の分解によって可燃性生成物が生ずるものとする $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ は、比較的低温で $[I]$ から炭化物を生ずる過程をひきおこすことによって燃焼を抑制すると考えられている。また、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ は火災温度においてリン酸セルロースを生成し、これが脱水してセルロースを炭化するとともに H_3PO_4 を再生するとともにされているがこれを十分に立証するデータは未だない。

DTA による結果からは、試料の昇温によって最初に観察されるのは添加された $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の分解によると考えられる吸熱ピークであり、その後にセルロース固有の大きい吸熱ピークが現われる (図 8・3)。前者のピークは TG と比較するとほとんど重量減少を伴わないが、アンモニウム塩が防火作用を現わすまでに何らかの変化を受けていることを示し、後者のピーク温度は無処理に比較して低下しており上記 TG の結果と符合する。

大気中の DTA、TG のサーモグラムは測定装置、条件とくに試料容器とそれに対する充てんの相異によってかなり変化する。これは試料の熱酸化、燃焼の複雑さによるものであり、セルロースの着火点近傍の熱挙動を検討する場合、試料容器およびそれに対する試料の充てんが試料と大気との接触に大きな影響を与えていることをあらわしている。このような複雑さのためか、防火剤の効果についてこの分野の研究例はまだわずかであるが、発炎燃焼と表面燃焼の段階を温度と関連づけて追跡する試みが Tang⁵⁾ によってなされている。

* 石原茂久、瀧久崇磨、木材研究 42 号、13 (1967) に一部発表した。



上述のようにTGおよびDTAは通常の燃焼試験によっては得られないような知見を与えるところが多いので、本章では第5章のASTM D777の燃焼試験に用いた試料と同一処理を施した濾紙およびヒノキスライズベニヤについてTGおよびDTA挙動を明らかにしようとするものである。

第2節 実 験

2・1 試 料

第5章で燃焼試験に供したものと同一ロットより得た濾紙およびヒノキスライズベニヤを所定の時間粉碎し、100～150メッシュに篩別したものを用いた。なお粉碎には平工製作所製高速振動試料粉碎機TI-100型を用いた。

2・2 分析方法

DTAおよびTGは島津製作所製TB-2BによるDTA・TG同時分析をおこなった。試料の充填は溶融石英(200メッシュ)とのサンドイッチ法により、標準物質は溶融石英を用いた。試料は50mg、雰囲気は窒素気流中(30ml/min)を標準とした。加熱速度は10℃/minであるが、必要に応じて5℃/minとした。

また皿型試料容器を有する理学電機製自動記録式DTA・TG同時分析装置サーモフレックスM8075を用いて同上条件で分析した。なお試料容器は白金製でその寸法は5.0mm×2mmで試料6.0mgを標準として均一に充填した。また熱電対はプラチネル合金0.5mmφであった。雰囲気は窒素気中および窒素気流中であった。なお、ピーク面積を求める必要がある場合にはプランメータで求めた。

第3節 結果と考察

3・1 H₃PO₄・MFAC処理ヒノキおよび濾紙の熱分解

N₂気流下で無処理ヒノキについて得たサーモグラムを図8・1に示す。無処理ヒノキのサーモグラム中のAのピークはヘミセルロースを含むホロセルロース、BおよびCはセルロースの熱分解に伴う吸熱反応およびその後の二次的反応による発熱を示し、Dはリグニンのそれを示している。¹⁾¹⁾²⁾これに対し、図8・2は[H₃PO₄]/[M]=1.0、[F]/[M]=4.0の処理ヒノキスライズベニヤについてのもので、(a)は炭化長と縮合物保持率の関係を示し、(b)、(c)の曲線A、B、Cはそれぞれ(a)の炭化長曲線上のA(BE)、B、およびCに相当する試料の熱分析

の結果である。これによりと処理ヒノキの点Aで採取した試料のDTA曲線は無処理（図8・1）にくらべると顕著な差はないが、無処理の240～360℃の範囲における最大の発熱ピークがなだらかな発熱ピークに変わっている。一方、TG曲線は全体として約80℃程度低温側に移っている。

着火、燃焼が抑制される保持率をもつ。点BおよびCより採取された試料ではそれぞれ280および270℃にやゝ鋭い発熱ピークを示す点においてBE（点A）試料とかなり異なるが、TG曲線は点A、B、Cの順に低温側に移行する。これを図8・3に示した（N₂流中） $(\text{H}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ のDTA曲線と比較すると全く異なるパターンを示し、その作用、機構にはかなりの相異があるものと考えられる。

図8・4はTG曲線における急激な重量減少開始温度と保持率の

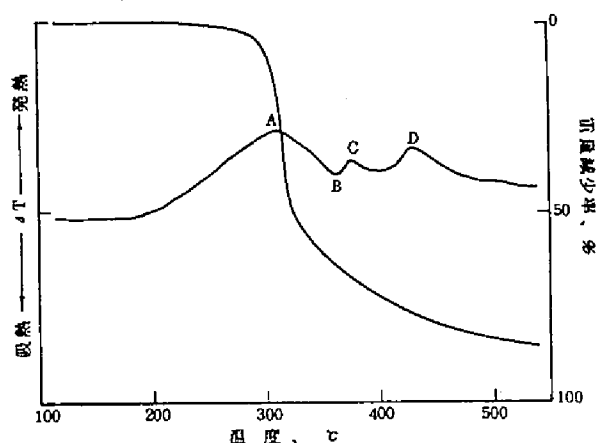


図8・1、無処理ヒノキのDTA-TG曲線
昇温速度、10℃/min
N₂気流、30ml/min

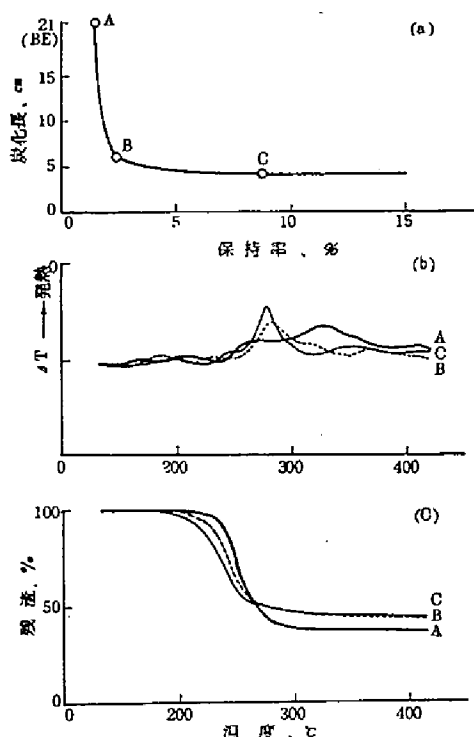


図8・2、 H_3PO_4 -MFAC処理ヒノキの炭化量-保持率の関係およびDTA、TG曲線
($[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}]=1.0$ $[\text{F}]/[\text{M}]=4.0$)

関係である。これによると熱分解開始温度は保持率の増加に伴い低温側に移り、保持率が6～7%をこえると開始温度の低下は緩慢となり、縮合物の作用はこの保持率では飽和するものと結論できる。これは第5章においてASTM D 777-46の燃焼試験の結果が示したヒノキスライストベニヤの着火、燃焼を抑制し、その炭化長がほぼ一定となる最小保持率とほぼ一致する。

次いで、無処理濾紙のDTA-TG曲線を図8・5に、また $H_3PO_4 \cdot MFAC$ ($[H_3PO_4]/[M] = 1.0$) で処理された濾紙のDTA曲線およびTG曲線を図8・6と8・8に示す。これらのうち、処理濾紙は着火、燃焼を抑制に要する最小保持率近傍の4.47%以上の保持率のもので、上の処理ヒノキのDTA曲線と同様260～280℃に発熱ピークとともに無処理濾紙の分解にみられるセルロースの吸熱ピークもまた認められる。この発熱および吸熱ピークはともに保持率が高くなるに従い、すなわち防火性能が高くなるに従い、低温側に移行するとともにセルロースの吸熱ピークは次第に小さくなる。一方、保持率の増加に伴うTG曲線の低温側への移行はわずかである。

ヒノキスライストベニヤおよび濾紙に対する $H_3PO_4 \cdot MFAC$

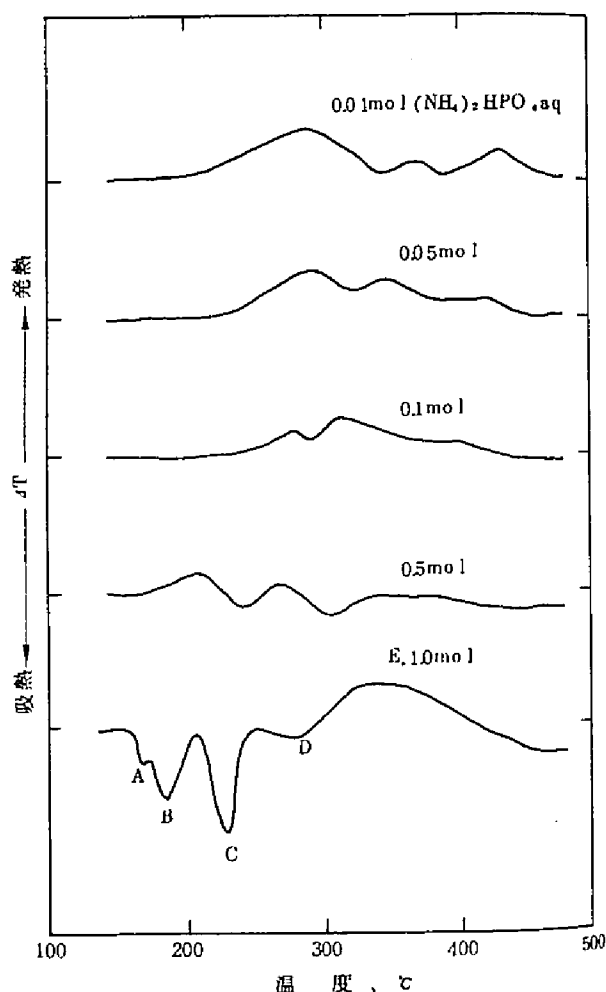


図8・3、 $(NH_4)_2HPO_4$ 処理ヒノキのDTA曲線
(N_2 気流下、30 ml/min)

の影響は、TG曲線において重量減少の温度を低下させ、DTA曲線における発熱ピークを鋭くし、また低温に移行させる点において共通している。

3・2 (F) / (M) がヒノキの熱分解に及ぼす影響

ここでは、 $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 1.0$ の組成をもつMFACの(F) / (M) を1.0、2.0、4.0および6.0として、それぞれの保持率が10%となるように処理したヒノキスライスドベニヤのTG曲線における熱分解温度およびDTA曲線の発熱ピーク温度を図8・8に示す。なお図中熱分解温度の(A)および(B)は図8・5のA点およびB点に相当する温度である。

これによると(F) / (M) が大きくなるに従い熱分解温度

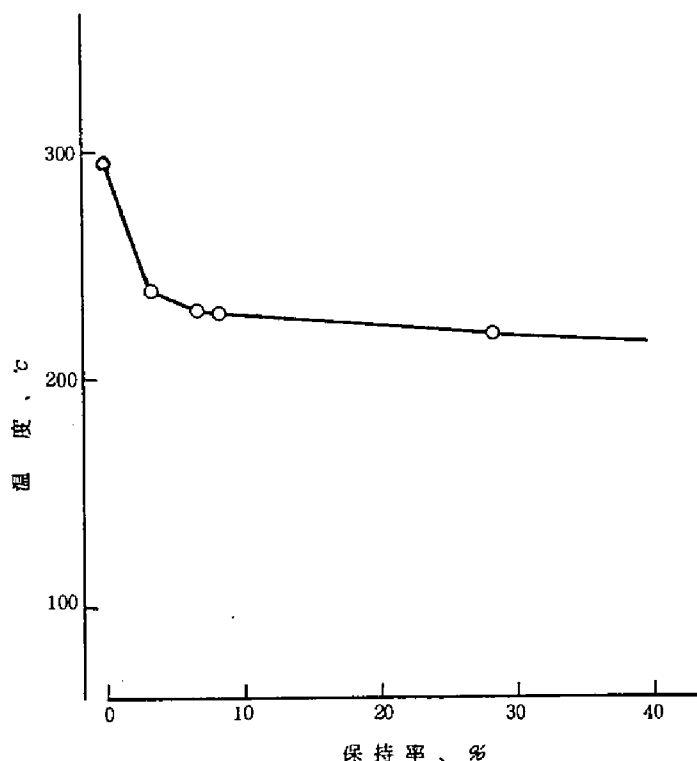


図8・4 H_3PO_4 -MFAC処理ヒノキの急激な重量減少開始温度と保持率の関係
・ $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 1.0$ 、 $(\text{F}) / (\text{M}) = 4.0$

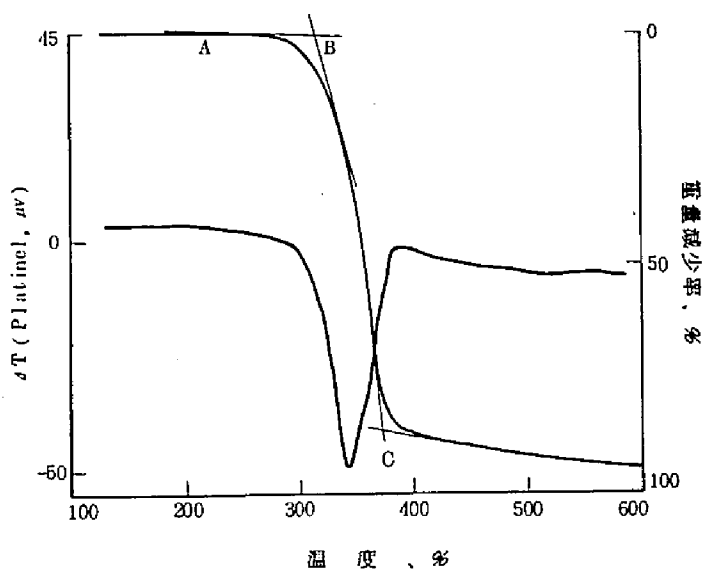


図8・5、無処理セルロースのDTA曲線
試料量 6.0mg
昇温速度: 10°C/min
 N_2 気流下: 30ml/min

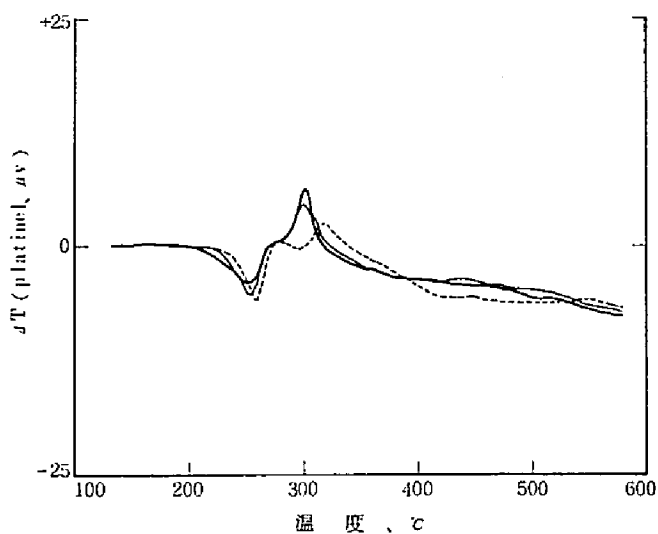


図8-6 H_3PO_4 -MFAC 処理濾紙のDTA曲線

・ $[H_3PO_4]/[M] = 1.0$ 、 $[F]/[M] = 4.0$

13.02%の H_3PO_4 -MFACを含む

7.08% "

3.69% "

試料量：6.0mg

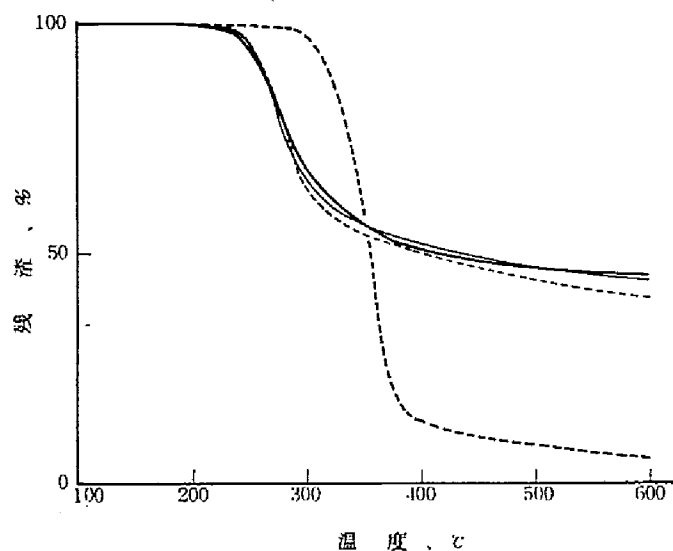


図8-7 H_3PO_4 -MFAC 処理濾紙のTG曲線

$[H_3PO_4]/[M] = 1.0$ 、 $[F]/[M] = 4.0$

— : 13.02%の H_3PO_4 -MFACを含む
(熱分解開始温度：238℃)

— : 8.99% (240℃)

--- : 3.69% (240℃)

..... : 無処理

はやや低下の傾向を示すが、一般に、 $[F]$ / $[M]$ の変化に伴う発熱ピーク、重量減少開始温度の著しい相異はない。これは酸・MFACの $[結合F]$ / $[M]$ が一定値に収斂することおよび $[F]$ / $[M]$ によって防火性能に顕著な差がないこととよく一致した。

3・3 $[H_3PO_4]$ / $[M]$ がヒノキの熱分解に及ぼす影響

$[F]$ / $[M] = 4.0$ の組成をもつMFACに対して $[H_3PO_4]$ / $[M]$ を0.25、0.50、1.00、2.00および4.00に変化させたときの発熱ピーク温度および重量減少開始温度（図8・5のB点の温度）は図8・9

の通りである。これによると $[H_3PO_4]$ の比率が高くなるに従い発熱ピーク温度および重量減少開始温度は低下し、 H_3PO_4 がヒノキの熱分解に大きく寄与していることを示し、この傾向は燃焼試験の結果とも一致する。さらに、熱分解開始温度A点（図8・5）もまた $[H_3PO_4]$ / $[M]$ が高くなるに従い徐々に低温側に移行するが $[H_3PO_4]$ / $[M] = 4.0$ では 155°C にまで低下する。これは $[H_3PO_4]$ / $[M] \geq 4.0$ のMFACで処理された試片を 160°C 、20分間の熱キュアしたとき、試料に変色のあることと符合する。

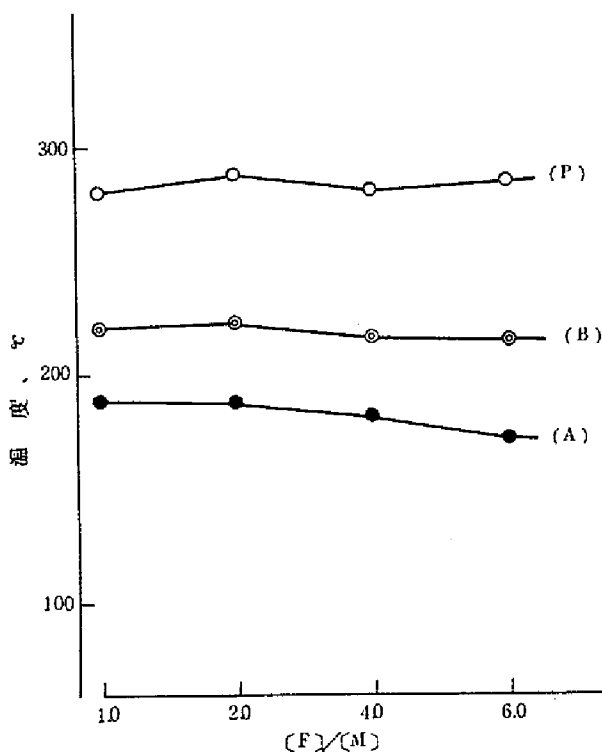


図8・8 H_3PO_4 ・MFACの $[F]$ / $[M]$ と発熱ピーク温度および重量減少開始温度

P：発熱ピーク温度

A：重量減少開始温度（図8・5のAに対応）

B：急激な重量減少開始温度（図8・5のBに対応）

3・4 HBr、HCl、H₂SO₄ および H₂NSO₂OH を含む MFAC で処理された濾紙の熱分解

N₂ 気流中における種々の酸・MFAC で処理された濾紙の DTA-TG 曲線を図 8・10 に示す。

HBr、H₂SO₄、H₂NSO₂OH を含む MFAC で処理された濾紙の DTA 曲線は類似しており、280～310℃ に未変質セルロースの熱分解反応に相当する吸熱ピークが認められる。しかしこれらの吸熱ピークは無処理 (図 8・5) にくらべると浅く、また低温側にかなりひろがっている。これらの吸熱反応の直後に発熱ピークが現われるが H₃PO₄・MFAC の処理にくらべるとなだらかである。また TG 曲線は H₃PO₄・MFAC 処理にくらべ重量減少の開始温度が低く、HBr、H₂NSO₂OH 添加の場合に熱キョアによって変色がおこったこと、関係があるように考えられる。分解残渣量は無処理に比較して多いが、H₃PO₄・MFAC 処理に比べて少ないこともまた注目される。

HCl・MFAC 処理濾紙の DTA 曲線は全く吸熱反応を示さず、吸熱反応のみられた 200～300℃ においてすでに緩慢な発熱が始まるという点で他の酸のそれと著しい相異が認められた。その TG 曲線は無処理試料に最も近い経過をたどった。

以上のうち、HCl・MFAC 処理試片のみは燃焼試験において十分な防火性能を示さなかった。これに対し、HBr、H₂SO₄、H₂NSO₂OH あるいは H₃

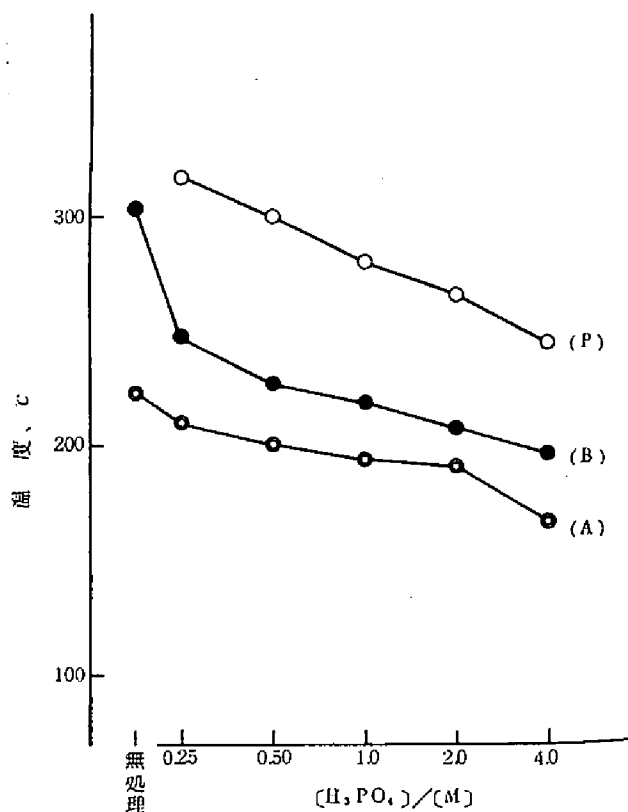


図 8・9 $[H_3PO_4]/[M]$ と処理濾紙の発熱ピーク温度および重量減少開始温度の関係
P : 発熱ピーク温度、A : 重量減少開始温度
B : 急激な重量減少開始温度

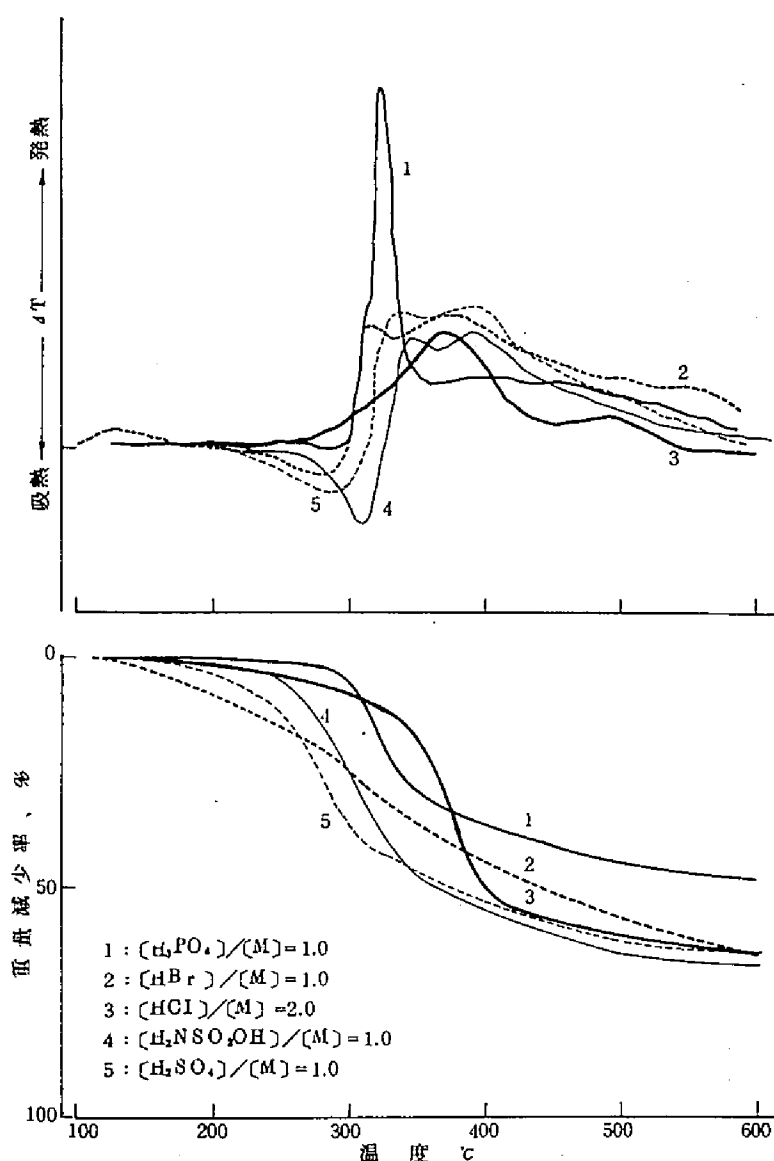


図8・10、酸・MFAC処理濾紙のDTAおよびTG曲線
(N_2 気流中、30 ml/min)

PO_4 をMFACに添加した場合には燃焼が完全に阻止された。したがって、HClの影響として上に指摘したいくつかの特徴は、TGおよびDTAを用いての防火性を判定しようとする場合に利用できると思われる。

3・5 DTA-TGによる無処理および $H_3PO_4 \cdot MFA C$ 処理濾紙の熱酸化反応の検討

図8・11は皿型の試料容器^{*}に濾紙6.0mgを均一に充てんし、大気中および N_2 気流中でそれぞれDTA-TGの同時測定したときのサーモグラムである。これによるとセルロースの吸熱ピークが N_2 気流中では340℃に認められるのに対し、大気中のそれは300～310℃に低下し、分解反応が大気中の酸素により加速されていることを示している。また皿型試料容器を用いているため定量的な扱いはできないが、吸熱ピークの面積を比較すると熱酸化分解反応の吸熱は熱分解反応の約1.2倍となりやや大きい。また、前者では吸熱反応に引続き熱酸化分解反応または熱分解生成物の二次的反応もしくはセルロースの熱的重縮合による発熱ピークが検出され、さらに炭素残渣の表面燃焼に相当する発熱が認められる。

同時測定した大気中のTG曲線を見るとDTA曲線の熱変化に対応する変化が認められる。すなわち、300℃近傍の急激な重量減少は熱酸化分解反応またはignition volatilizationに対応するものである。さらに450～500℃において重量減少がなお徐々に進むのはDTA曲線において緩慢な発熱反応を示す表面燃焼に対応する炭素残渣の消費を意味し、事実この後に重量減少はなく、残渣は灰白色のみである。

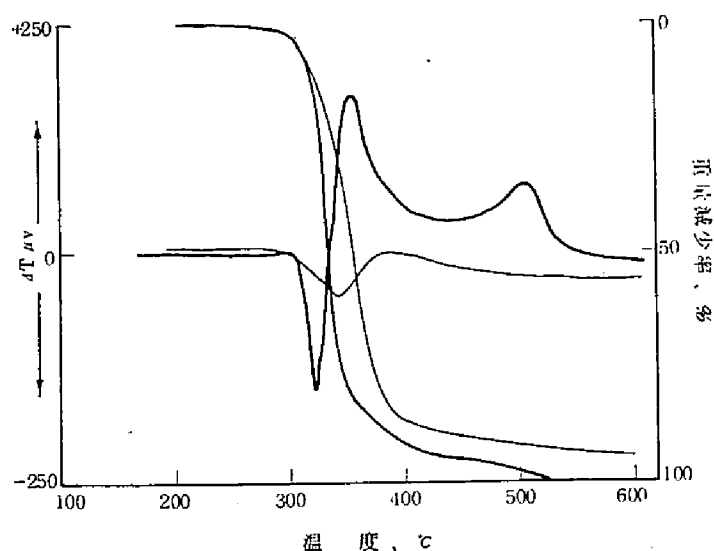


図8・11、無処理セルロースのDTA-TG曲線

太線：空気中
細線： N_2 気流中
試料量：6.0mg

* 理学電機製サーモフレックスM8075マイクロDTA-TG同時測定装置を使用。

次いで、図 8・12 に $H_3PO_4 \cdot MFAC$ で処理された濾紙を大気中で DTA-TG 同時測定した結果を示す。これによるといずれも比較的緩慢な熱酸化反応によるものと考えられるゆるやかな発熱が $220 \sim 240^\circ C$ 以上で検出されるが無処理にみられるような約 $300^\circ C$ における吸熱ピークおよびこれに続く急激な発熱は認められない。したがって $H_3PO_4 \cdot MFAC$ によって熱分解機構にかなりの変化が生じていると考えられる。これに対応する TG 曲線を見ると、まず重量減少曲線の移行が認められる。また、重量減少は緩慢で、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理によって濾紙の ignition volatilization が阻害されていることが認められる。

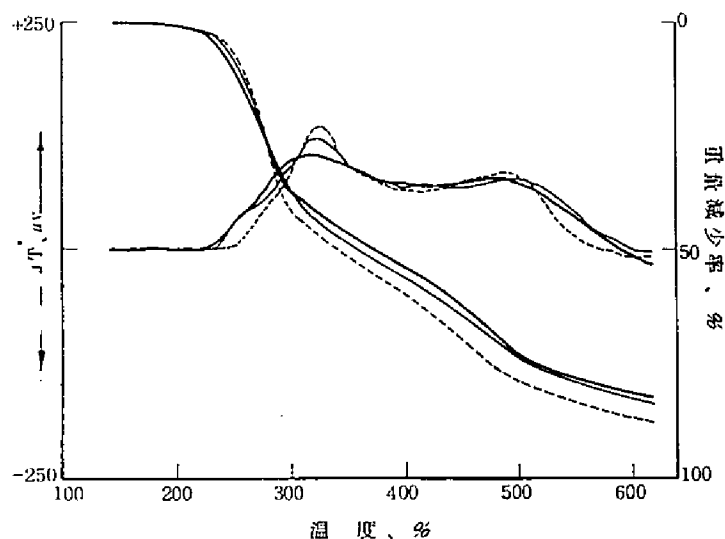


図 8-12、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理濾紙の DTA-TG 曲線
(空气中)

・ platinel 熱電対
試料量 6.0mg

—— 13.02%の $H_3PO_4 \cdot MFAC$ を含む
- - - 8.99% "
- · - 3.69% "

第4節 摘 要

大気中および窒素気流下において、酸・MFAC処理されたヒノキおよび濾紙のDTA-TG同時分析によりそれらの熱分解特性を検討し、次のような結果を得た。

1. N_2 気流中での $H_3PO_4 \cdot MFAC$ で処理されたヒノキおよび濾紙の重量減少開始温度は保持率が増すに従い低温側に移るが、6～7%の保持率では飽和した。この保持率はヒノキおよび濾紙の燃焼抑止に要する最小含浸率とほぼ一致した。また、熱分解残渣は無処理のそれに比較して

著しく大で、揮発成分を抑え炭化作用を促進する作用が確認された。

2. 上記試料のN₂ 気流中におけるDTA曲線は無処理にみられるような吸熱ピークがなく著しい発熱ピークを示した。またこのDTA曲線は(NH₄)₂HPO₄のそれとも異った。

3. H₃PO₄・MFACの〔F〕／〔M〕の相異によるDTAおよびTGの挙動の差は顕著でなかったが、〔H₃PO₄〕／〔M〕が高くなるに従いTG曲線は低温側に移行した。

4. H₃PO₄・MFAC処理濾紙に比べて、HCl、HBr、H₂SO₄、H₂NSO₂OHを含むMFACで処理されたその熱分解挙動の最も明確な相異点は、熱分解残渣がやゝ少ないことであつた、またHCl・MFACの影響には他の酸と異なるものがあつた。

文 献

- 1) 上原陽一，有機物質の燃焼特性とハロゲンの燃焼抑制機構作用に関する研究，京大（工）学位請求論文（1973）p.73
- 2) F. L. Browne, F P L Rept., No. 2136 (1958)
- 3) F. L. Browne and W. K. Tang, F P L Rept. No. 6 (1963)
- 4) F. L. Browne and J. J. Brenden, F P L Rept. No. 19 (1964)
- 5) W. K. Tang, Effect of Inorganic Salts on the Pyrolysis, Ignition and Combustion of Wood, Cellulose and Lignin, Dissertation of the Univ. of Wisconsin (1964) p. 50.
- 6) M. H. Gollis and F. R. Fisher, Res. Dev. Command, Office of Quartermaster General Contract No. DA-44-109-8m-1414 (1955)
- 7) R. F. Schwenker and P. D. Garn, Thermal Analysis, vol. 1, Academic Press, New York, 1969, p. 105
- 8) S. L. Madorsky, V. E. Hart and S. Straus, J. Res. Nat'l. Bur. Stds., 56, 343 (1956), 60, 343 (1956)
- 9) O. P. Golova et al, Izv. AN UdSSR 115, 1122(1957)
- 10) M. Kosik, F. Kozmal, V. Reiser und R. Domansky, Holzforshung und Holzverwertung, 20, 11 (1968)
- 11) 阿部，木材誌 14 , 98 (1968)
- 12) 沢辺ほか，木材 誌 , 14 , 104 (1968)

第9章 ミクロ示差熱分析法による木材の着火、燃焼 およびその抑制機構の検討*

第1節 緒 論

木材の大気中における燃焼は発炎燃焼と表面燃焼によって成立っており、両者の機構は本質的に異なる。実際の火災の生長に直接関与するのは発炎燃焼であって、従来、木綿繊維材料や木材の難燃化に関する研究は発炎燃焼の抑制、阻止が中心であった。

W. K. Tang¹⁾は50^{**}の試料を用いて大気中でのDTAを試みたところ、着火後試料過多に伴う酸素不足により、くん燃を生じ、それに相当する発熱はあったが発炎燃焼の検出ができず、また表面燃焼の分離、検出も不可能であった旨述べ、さらに酸素気流下でDTAをおこない、発炎燃焼と表面燃焼を375℃を境として分離、検出することに成功し、その適正酸素気流々量は30 ml/minであるとした。²⁾また、彼の実験によると加熱速度の増加は熱分解生成物とくに発炎燃焼に寄与するタール分の生成を増加させ、発炎燃焼の発熱を大きくするが、32℃/minのような急速加熱では酸素と可燃物の混合が十分でなく、適正燃焼条件が得られないことおよび中性物質の温度の急上昇によって安定したベースラインと適正燃焼条件を得ることができなかった。反面、3℃/minのような緩慢な昇温では可燃物の生成が緩慢で、可燃物に対する酸素比が高くなり低温側での発炎燃焼を誘った。この時の両者のピーク値をとると、加熱速度3℃/minでは285℃、32℃/minでは315℃で、酸素気流下の着火温度としては妥当でないので、加熱速度を詳細に検討したところ12℃/minで得られるピーク値が酸素気流下での着火温度として適当であることが判かり、この温度はASTM E-119に定める通常火災の時間-温度標準曲線からみても妥当であるとしている。^{1,3)}(図9-1)

Tangは上の条件で、木材、セルロース、リグニンの分析をおこない、木材の燃焼において発炎燃焼に対する寄与はセルロースフラクションであり、表面燃焼に対するそれはリグニンであるとしている。すなわち、図9-2の木材にみる310℃のピーク値はα-セルロースの335℃に対応し、これによって木材の着火と発炎燃焼が維持され、440℃のそれはリグニンの445℃の発熱により、これは炭素残渣による表面燃焼を示していると結論した。

一方、木綿繊維、濾紙にも激しい表面燃焼が認められている。⁴⁾このような事実から木材の防火に関する研究では発炎燃焼と表面燃焼を分離してその機構、性状を検討し、木材の着火、燃焼に対する防火剤、防火処理の効果、作用を検討する必要がある。

また、Tang¹⁾は5/16" Ø×1'の円筒形試料容器を用いているため酸素気流下でのDTAを

* 日本化学会第25秋季年会、東京(1971)、第23回日本木材学会大会、京都(1973)で講演発表した。

** DTAで一定の検出感度を維持するために50~100gの試料を必要とする。

必要としたが、このような酸素過剰な条件下におけるセルロース、木材の着火、燃焼およびそれに対する防火剤の作用、効果の検討は防火剤研究の上でも建築防火の上でも適正を欠く。現実の火災または燃焼を想定する場合、大気中または大気と同一組成の酸素を含む気流中で検討する必要がある。

前章ではDTA・TGにより、酸・MFAC処理ヒノキおよびセルロースの熱分解挙動を検討したが、上述の両燃焼を区分して検出することはできなかった。本章では上述のような観点から、酸・MFACの防火効果を解明するために発熱反応によって両燃焼を分離して分析できる⁵⁾ミクロ示差熱分析(ミクロDTA)により、空気中での無処理および処理試料の着火、発炎燃焼および表面燃焼の消長を検討した。

第2節 実 験

2・1 試 料

1. 無処理の試料としては、濾紙、各樹種の木粉およびヒノキより単離した成分を用いた。

濾紙：前章で用いたものと同一試料

木粉：針葉樹としてアカマツ、クロマツ、ヒノキ、スギ、吉野杉、メタセコイヤ、カラマツ、ツガ、

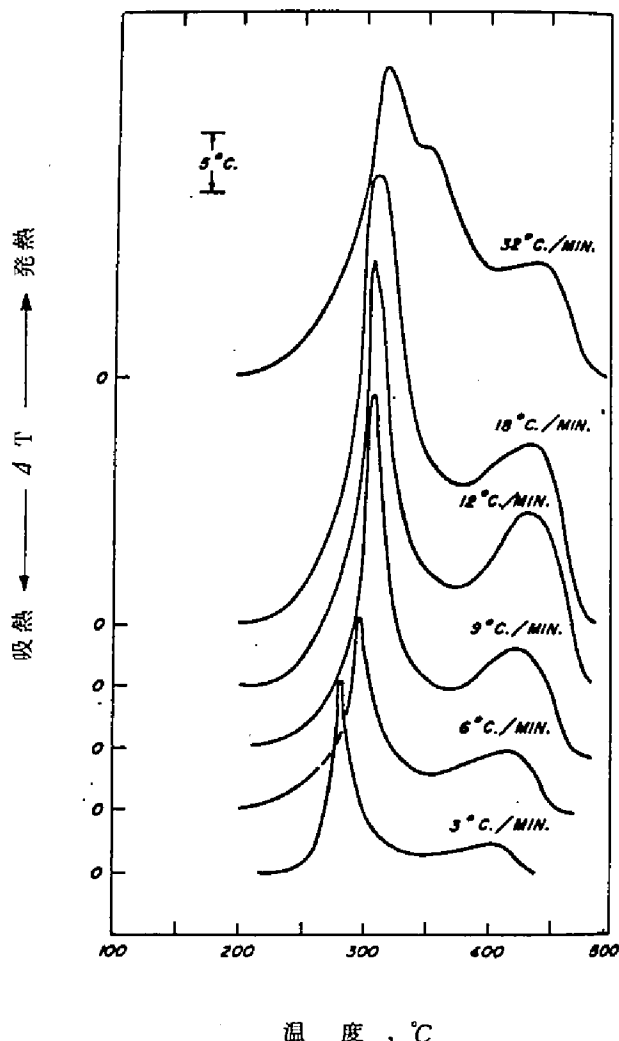


図 9・1 昇温速度が無処理木材の着火温度に及ぼす影響 (W. K. Tang)¹⁾
試料量, 50mg (40-メッシュ)
O₂気流中 (30ml/min)

バイヒ、バイマツ、ベイツガ、また広葉樹としてシナノキ、ホウノキ、ナラ、ブナおよびラワンの辺材または心材からとり出した木片を前章のヒノキスライストベニヤと同様に粉碎し、80~100メッシュに篩別したもの。なおスギ(辺材)は60~80メッシュに篩別されたものである。

ヒノキのセルロース：ワイズ法により調製したホロセルロースをN₂気流下10%水酸化カリで抽出処理(室温)の後、70%エタノール、水で洗浄。灰分0.1%

同ミルドウッドリグニン(MWL)：改良BJÖRKMAN法によった。抽出溶剤はアセトンを用いた。

同ヘミセルロース：ヒノキホロセルロースを10%水酸化ナトリウム溶液により、N₂気流中、室温で24時間抽出後濾別し、希酢酸水溶液、水、エタノールで洗浄収量60.8%。

2. 熱分解焼成物として濾紙、ヒノキ木粉およびブナ木粉を粉碎して80~100メッシュに篩別された1000mgをN₂気流下(30ml/min)、昇温速度10℃/minで510℃(木材の表面燃焼の大約の温度)までの各段階にまで昇温し、所定温度に到達してからのその温度を10分間保持し、試料を均一に加熱した後、炉を急冷して得たものを用いた。

3. 処理試料としては前章と同じく、濾紙に各種の酸・MFACを含浸したものおよびヒノキスライストベニヤにH₃PO₄・MFACを含浸したもの、粉碎試料を用いた。

2.2 分析方法

マイクロDTA装置は島津製作所製DT-20B MDHおよびMDM-20を用いた。試料容器

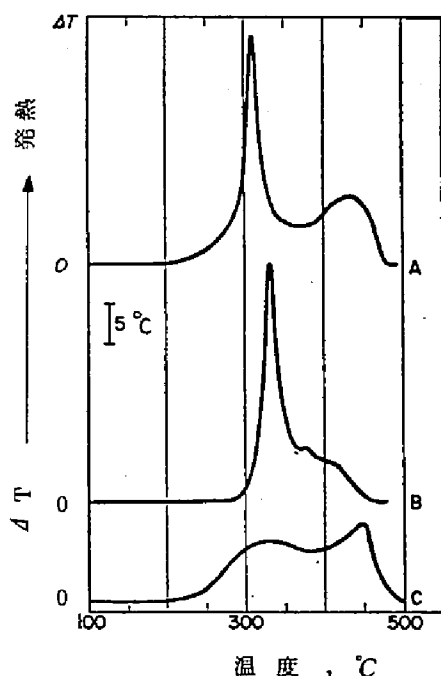


図9・2 木材、 α -セルロースおよびリグニンのDTA曲線¹⁾
(W.K. Tanf)

A: 木材(50mg)

B: α -セルロース(50mg)

C: リグニン(30mg)

昇温速度: 12℃/min

O₂気流中(30ml/min)

は白金合金 (Pt-Rh 10%) 製またはベリリヤ合金製でその寸法は 6.0 mm 径 × 2.5 mm の皿型とし、試料 1.0 g を均一に充てんして、昇温速度は 10 °C/min を標準として加熱した。なお分析は大気中でおこなった。

Tang の用いた円筒形試料容器に比較して空気との接触面積が著しく大きい皿型試料容器に 6.0 g のセルロースを大気中で分析 (理学電機製示差熱天秤 M8075) したときの DTA 曲線を前章の図 8・11 に示した。これによると発炎燃焼に対応する発熱ピークと炭素残渣の表面燃焼のそれが認められ、両燃焼を分離して検出することができるが、試料過多にともなう酸素不足により不活性気流中または真空中にみられると同様な熱分解吸熱も同時に認められたので、本実験では上述のように試料量を 1.0 g を標準とした。

なお、一部試料については、島津製作所製マイクロ示差熱天秤 DTG-20B によりマイクロ DTA・TG の同時測定をおこなった。

第 3 節 結果と考察

3・1 木材の着火、発炎燃焼および表面燃焼

図 9・3 にスギ、吉野杉、アカマツ、ブナおよび比較のため濾紙のマイクロ DTA 曲線を示す。ここで、曲線中急激な発熱ピークの開始点を熱酸化分解開始点、ピーク値を着火点、400 °C 付近よりはじまる発熱を表面燃焼開始点、および 500 °C 近傍のピーク値を表面燃焼と仮定し、数種の樹種について得たそれらの値をまとめたものが表 9・1 である。これによると木材の着火点は針葉樹 11 種で平均 353 °C、広葉樹 5 種 (心材 2、辺材 3) で平均 351 °C であった。これは Tang の 310 °C より約 50 °C 高温側にある。文献に示される木材の平均着火温度は測定方法、測定者によって異なり 314 °C⁷⁾、545 °C⁸⁾、493 °C⁹⁾、402 °C¹⁰⁾、488 °C¹¹⁾ とその値にかなりの幅を有するが筆者の値は W. L. Fons の 314 °C に近い。Tang の値は酸素気流中での加熱であるために着火は容易で、本測定値より低い値を示したものと考えられる。

以上の結果から、大気中で加熱速度 10 °C/min とした場合、木材の着火温度は約 350 °C とすることができ、Tang による ASTM E-119 の標準加熱曲線との対応から判断して木材はこの温度で着火し、可燃物の存続するかぎり燃焼を維持するものと予想される。

また熱分解開始温度は表に示す通りである。高感度 TG によって同時測定をしていないので分解点と TG のそれを対比することができないが、この温度近傍より熱酸化分解反応がはじまっているものと考えられる。

表面燃焼は木材のようなセルロース系材料の固体残渣の燃焼として燃焼研究の上でも、防火研究の上からも重要であるが、その解明は十分でなく、表面燃焼の温度はリグニンの燃焼によって生ずる 440 °C^{12,12)} および木炭 (黒炭) の着火温度 320 ~ 370 °C (白炭で 350 ~ 400 °C¹³⁾) が示されているにすぎない。

上述のように本実験では着火と発炎燃焼に対応する発熱ピークの後に 400 ~ 450 °C 付近より

緩慢な発熱を生じ、
500℃近傍で最大
値に達する。これを
Tang に従って表
面燃焼とすると針葉
樹11種の平均は
504℃、広葉樹5種
では(心材2、辺材
3)494℃となる。

3・2 木材組成 分の燃焼挙動

3・1と同一条件
でヒノキのセルロー
ス、ヘミセルローズ
およびリグニン(M
WL)のマイクロDT
Aをおこない木材組
成分が燃焼に対して
どのように寄与して
いるかを検討した。
図9・4によるとセ
ルローズは260℃
で発熱を開始し、3
17℃まで緩慢な発
熱を持続するが、3
17~320℃より
再び発熱をはじめ3
30℃よりそれが急
激となり360℃に

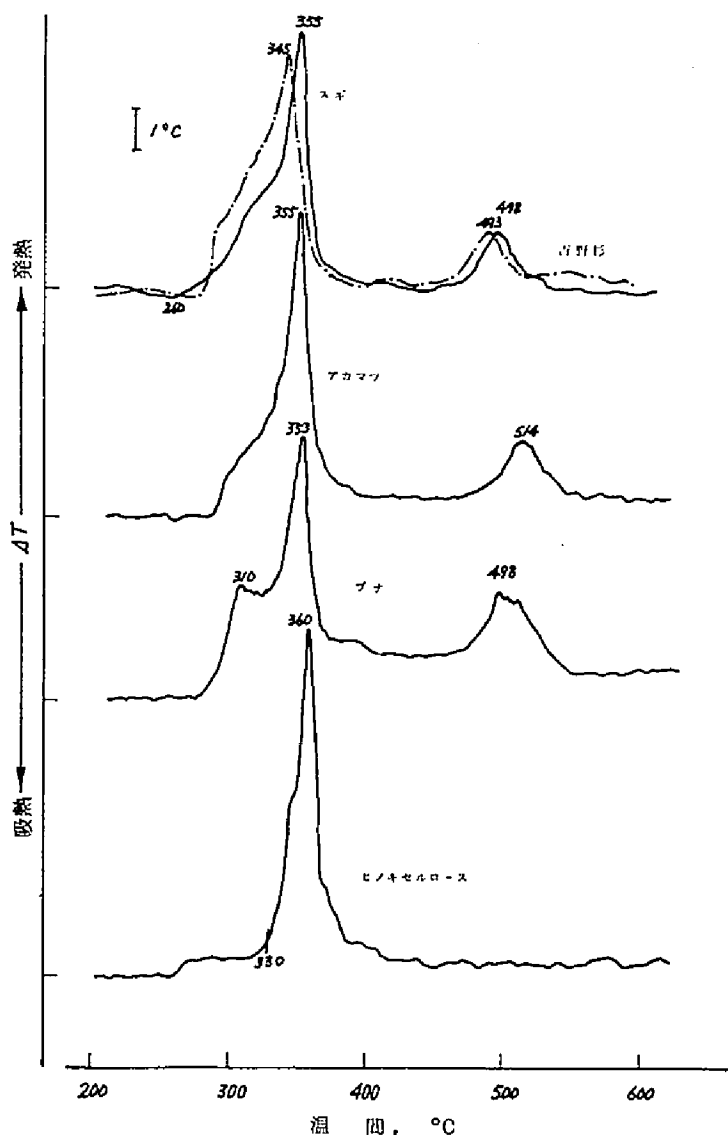


図9・3、スギ、アカマツ、ブナおよびセルローズのマイクロDTA曲線(空气中)

鋭いピーク値を与える。これは酸素気流中の着火点^{1,2)}335℃に対応するもので、ヒノキの着火点
357℃はセルローズの着火点にもとづき、Tangの指摘するように木材の発炎燃焼の大半はセルロー
スによって維持されるものと考えられる。なおこのピーク値の直後試料を急冷して観察するとセル
ローズの残渣は肉眼的には灰分のみであるが、木材では黒色の木炭を残す。

表9・1 ミクロ示差熱分析によって得られた木材の燃焼特性

樹 種	試料量 [*]	熱分解開始点℃	着火点℃	表面燃焼開始点℃	表面燃焼点℃	備 考
針葉樹						
アカマツ (辺)	1.0	276±3.0	355±1.0	445±4.5	514±3.0	
クロマツ (辺)	0.8~1.1	245±2.0	350±1.0	455±3.0	498±3.0	
ヒノキ (辺)	1.0	258±5.0	357±3.0	440±5.0	512±4.0	
スギ (辺)	1.0	265	355±1.0	422±3.0	498±2.0	
(ヨシノスギ(辺))	1.0~1.2	257±4.0	345±5.0	420±3.0	493±4.0	試料粒子60~80メッシュ
メタセコイヤ(辺)	0.9~1.0	248±3.0	348±2.0	423±3.0	473±2.0	
カラマツ (辺)	0.8~1.4	273±1.0	350±1.0	476±10.0	541±3.0	
ツガ (辺)	0.9~1.2	264±2.0	363±2.0	442±1.0	512±5.0	
ベイヒ (辺)	0.9~1.2	269±1.0	349±1.0	472±2.0	490±5.0	
ベイマツ (辺)	0.9~1.0	258±3.0	354±2.0	462±3.0	515±3.0	
ベイツガ (辺)	0.9~1.0	261±2.0	353±1.0	445±2.0	495±1.0	
針葉樹平均		261.3	352.6	445.5	503.7	
広葉樹						
シナノキ (辺)	0.9~1.1	265±1.0	352±1.0	433±2.0	485±2.0	
ホノノキ (心)	0.8~1.0	258±5.0	356±1.0	460±4.0	505±2.0	
ナラ (辺)	1.0	240±3.0	350±1.0	455±5.0	484±4.0	
ナラ (心)	1.0	345±3.0	346±1.0	447±5.0	488±2.0	
ブナ (辺)	1.0	345±3.0	353±2.0	447±6.0	500±3.0	
ブナ (心)	1.0	243±4.0	354±3.0	459±3.0	495±5.0	
レッドラワン(心)	1.0	270±5.0	350±3.0	435±2.0	505±8.0	
広葉樹平均		252.3	351.6	448.0	494.6	

* 試料は80~100メッシュの粉末を用いた。

セルロース原料の種類によってマイクロDTA曲線のパターンは変化しないが、不純物が介在すると異常ピークを示す。また試料過多によりセルロースのかなりの部分が発炎燃焼で消費されないで残渣が存在する場合、着火点に相当するピークの低温側に熱分解固有の吸熱ピークと450~550℃に表面燃焼に相当するピークを生ずることがある。

次いで、ヘミセルロースの熱酸化反応をみるとセルロースのような激しい発熱反応はないが、発熱開始温度はセルロースのそれよりさらに低温側にあり、55℃より小さな発熱をはじめ、120℃近傍に緩なピークを示すが、190℃より再び緩慢な発熱を開

始し、280℃にひとつの発熱ピークを与えたのち、セルロースの着火点に至るまでその発熱反応は終了する。このサーモグラムのパターンは樹種(ヘミセルロースの種類)によって多少の差異はあるが、いずれの場合にもその発熱開始温度はセルロースのそれより80~100℃低温側にある。ヒノキは258℃で発熱を開始するがこの熱酸化反応はヘミセルロースのその発熱が寄与

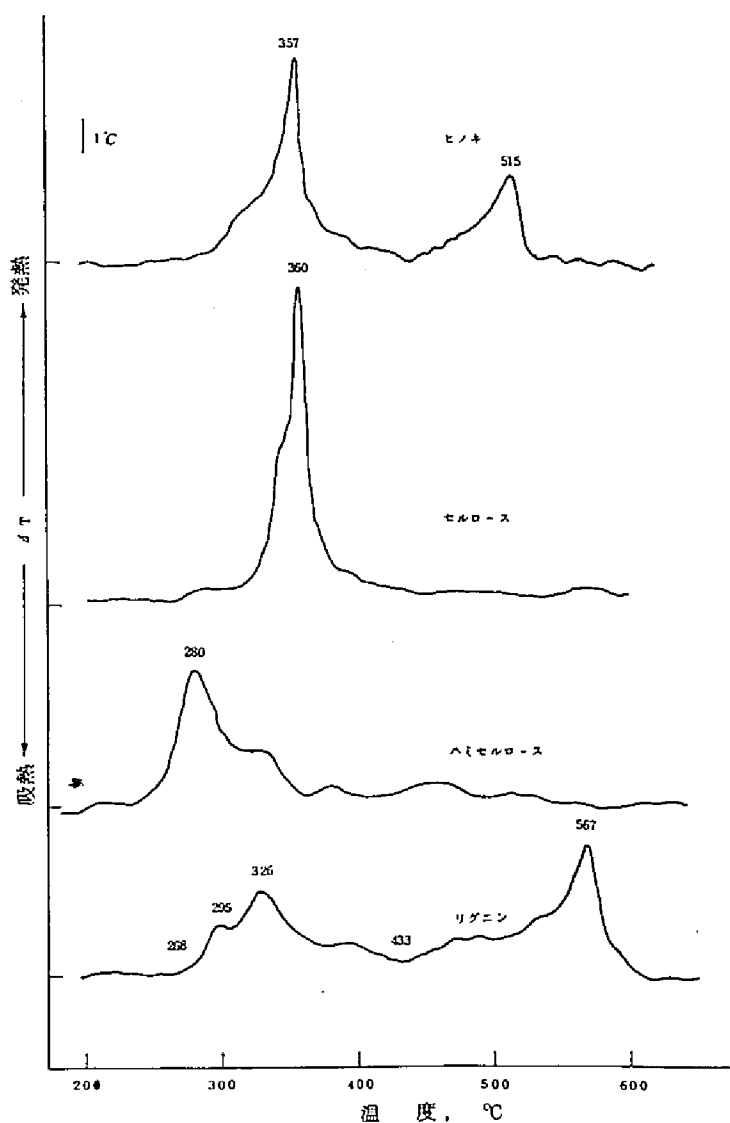


図9・4、ヒノキおよびその組成成分のマイクロDTA曲線(空气中)

しているものと考えられる。

また、リグニンは263℃より徐々に発熱を開始し295℃および327℃に2つのピークを与えた後、433℃を境に再び発熱を生じ567℃に比較的大きなピークを与える。前者の2つのピークがリグニン固有のものか、不純物によるものか、複雑な燃焼反応に伴うものか明らかでないが、後者の567℃のピークはヒノキの512^{1,2)}℃に対応するもので、これが木材の表面燃焼に寄与しているものと判断できる。

以上、ヒノキの組成成分の燃焼挙動から木材の燃焼は次のようなものであろうと推定できる。すなわち、ヒノキは加熱温度の上昇に従いますへミセルロースの熱酸化反応が起り、次いでリグニンの一部のそれを生じ、これらの熱酸化反応によって生ずる発熱と加熱によってセルロースの熱分解反応が誘発されて、急激な着火と発炎燃焼を招く。さらに発炎燃焼による発熱と炭素残渣として残ったリグニンフラクシオンによって表面燃焼を生ずるものと考えることができる。しかしながら表面燃焼に寄与するものはリグニンのみでなく、上述のようにセルロースが発炎燃焼残渣として残る場合、激しい表面燃焼による発熱を示すことから、木材の燃焼ではセルロースフラクシオンの表面燃焼に対する寄与も大きいと予想できる。

木材およびセルロース材料の防火は発炎燃焼と表面燃焼をともに抑制する必要があるが、木材およびセルロースの燃焼は上述のマイクロDTAによって明確に分離して検出できることから、マイクロDTAが木材およびセルロースの着火、燃焼とそれに対する薬剤の作用・効果を検討する上で極めて好都合であることが認められた。

3・3 熱分解焼成物の着火

大気中における濾紙焼成物の燃焼挙動を示したものが図9・5である。

加熱過程で形成される炭素表面の酸素に対する反応性とこのようにして得た焼成物表面のそれには大きな相異があると考えられるが、図は焼成温度の上昇に伴って熱酸化分解の開始温度およびピーク値が低温側に移動し、285～330℃の範囲では焼成によって着火が促進されていることを示している。これらの試料では焼成によって生じた活性炭素表面^{16,17)}（炭素六角環を有する遊離原子面¹⁷⁾）による空気中の酸素の吸着が急で、激しい熱酸化反応を生じ、着火を誘発するものと考えられ、活性炭素表面形成の前状態にある未焼成に比較して285～330℃焼成物の熱酸化分解反応および着火が低温側で起るものと考えられる。この事実は図9・6のTGの結果が示すように285℃焼成物の急速な熱分解が未焼成のそれより低温側で開始していることからもうらづけられる。

なお、ヒノキ、ブナの焼成物の熱酸化分解反応に伴う熱変化は濾紙のそれと同様であったがリグニンによるものと考えられる表面燃焼相当の発熱も常に認められた。また300℃以上の温度の焼成物には発炎燃焼に相当する熱酸化反応の発熱は消失したが、濾紙の表面燃焼に比較してやや大きな発熱ピークが検出された。

セルロースおよび木材の着火は、加熱によって生成した可燃性混合気の発火（または引火）によ

るものか、活性炭素表面の着火が優先するものか明らかではないが、以上の結果から、可燃性混合気の発火の条件が充されていない場合でも、セルロース（または木材）は加熱にともなわず表面の熱酸化分解とともに活性炭素表面を生じ、次いでそれによる激しい酸素の吸着と熱酸化反応によって着火を誘発し発炎燃焼に至るものと考えることができる。

一方、焼成温度の上昇に伴い可燃性成分の飛散によりピーク値に示される発熱量は当然低下するが焼成温度300℃近傍より炭素残渣の表面燃焼による緩慢な発熱が570～580℃をピークとして認められる。さらに焼成の進んだ510℃の焼成物では上述の

着火、発炎燃焼に相当する発熱反応はなく表面燃焼に相当する発熱ピークが存在するのみである。この燃焼挙動は図9・6のTGの結果からもうらづけが得られる。

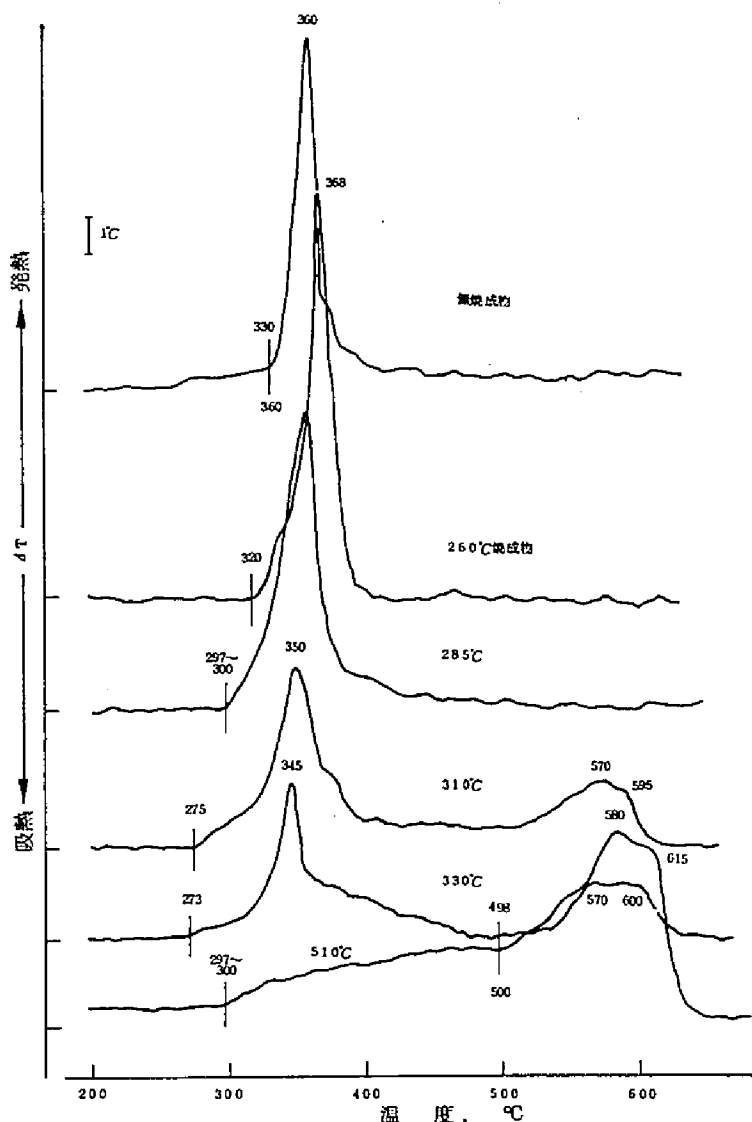


図9・5、濾紙およびその焼成物のマイクロDTA曲線（空气中）

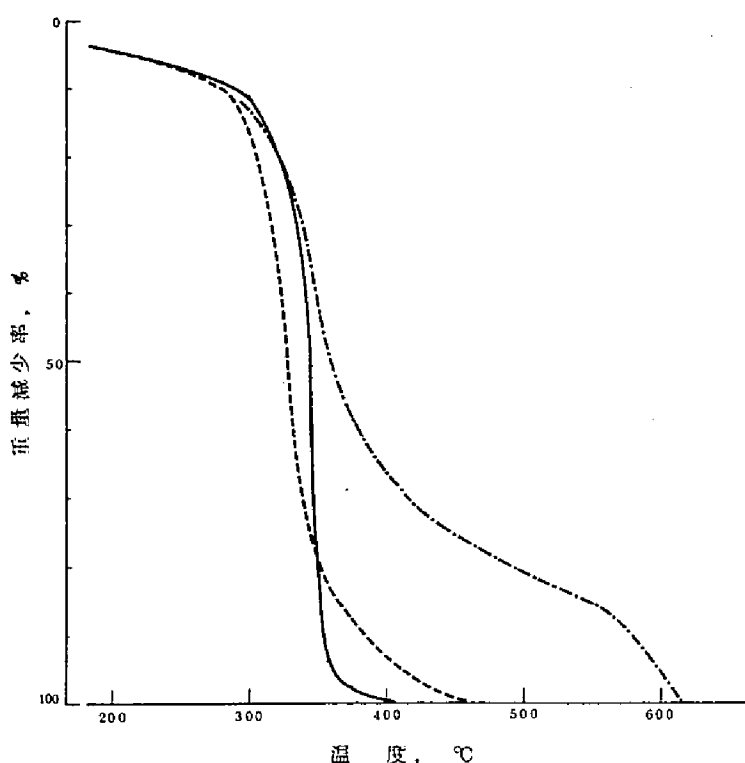


図 9・6、無処理濾紙およびその焼成物の TG 曲線 (空气中)

— 無焼成濾紙
 - - - 285℃焼成濾紙
 - · - 510℃ "

3・4 ヒノキおよび濾紙の着火、発炎燃焼および表面燃焼に対する $H_3PO_4 \cdot MFAC$ の抑制作用

$H_3PO_4 \cdot MFAC$ ($[H_3PO_4] / [M] = 1.0$) の含浸率の異なる濾紙の DTA 曲線を図 9・7 に示す。

含浸率 1.74% の BE 試片は ASTM D777-46 において接炎部上方への緩慢な燃焼を示すが横方向への展炎はない。また残炎時間は 10 秒であって、BE であっても本試片の発炎燃焼は無処理に比較してかなり抑制されている。さらに残じんは 0 秒で、リンによる防じん効果が認められる。

この BE 試料のサーモグラムをみると熱酸化分解開始は 280℃、着火点は 340℃で無処理のそれよりかなり低温側にある。これは、処理により発炎燃焼を抑制するまでには至らないが、濾紙の脱水炭化は促進されて、活性炭素表面の形成が無処理 (図 9・5) のそれより低温側で起り、このために無処理より低温側で着火、燃焼するに至ったものと考えられる。また着火、発炎燃焼に相

当する発熱ピークは無処理のそれよりかなり小さく、発炎燃焼の抑制効果が認められるが580℃付近まで緩慢な発熱がある。この発熱は発炎燃焼で消費されなかった炭素残渣の熱酸化反応によるものと考えられるが、燃焼試験において残じん時間0秒という結果を考慮すれば表面燃焼に相当する発熱ではない。本試料のマイクロTGの結果によれば上の発熱反応に対応して緩慢な重量減少が認められる。

縮合物の含浸率が高く、着火、燃焼に対する抑制が十分な試料では無処理試料の着火、発炎燃焼に相当する温度域においてわずかな発熱が認められるが、発炎燃焼および表面燃焼に対応するピークはなく、両燃焼に対す

る $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ のすぐれた抑制作用があるものと考えられる。

図9・8によると処理試料のマイクロTGの結果は無処理にくらべて熱分解温度の低下と熱分解ガス生成量の顕著な減少などの差異が認められ、これが無処理試料の着火、発炎燃焼の温度域における緩慢な発熱反応を生ずるというマイクロDTAの結果に対応している。

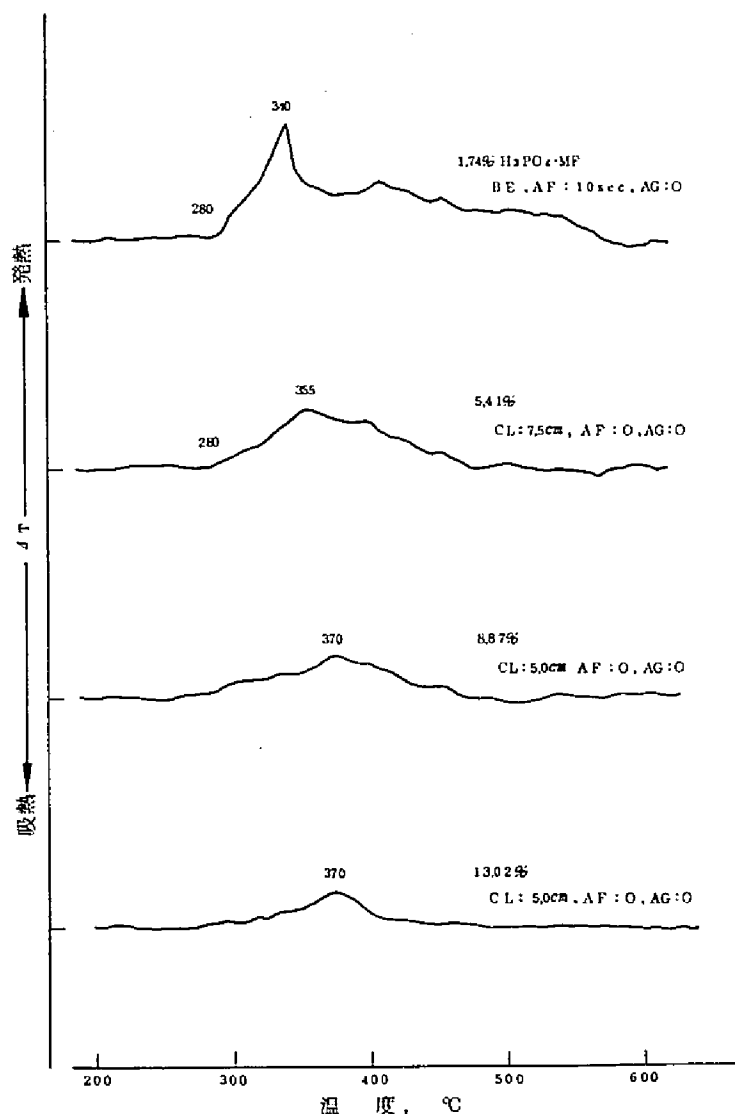


図9・7、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理濾紙のマイクロDTA曲線(空气中)
 $^*[\text{H}_3\text{PO}_4]/(\text{M})=1.0$
 図中CLは炭化長、AF:残炎、AG:残じん

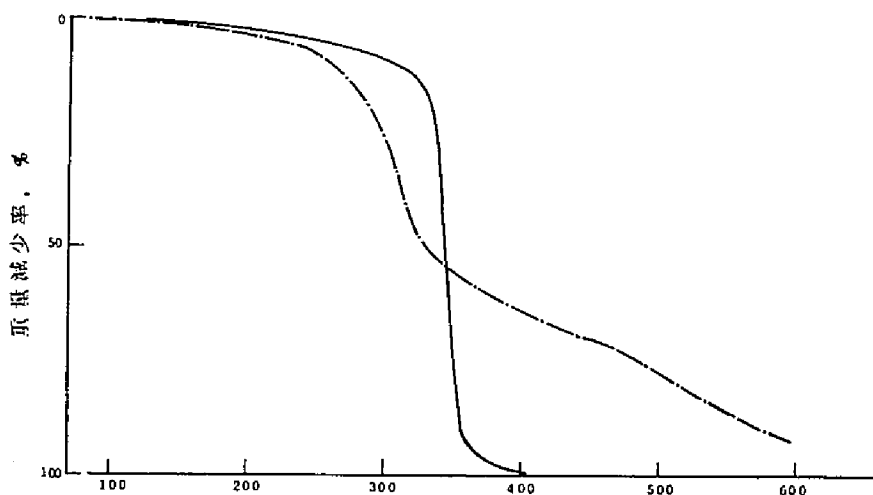


図 9・8、無処理および H_3PO_4 ・MFAC 処理濾紙の TG (空気中)

— 無処理濾紙
 - - - 8.87% の H_3PO_4 ・MFAC を含む濾紙

次いで図 9・9 に無処理および処理ヒノキのマイクロ DTA 曲線、また図 9・10 にそのマイクロ TG 曲線を示す。

マイクロ DTA の場合、無処理試料では発炎燃焼に相当する鋭い発熱ピークの後、無処理濾紙には認められなかった表面燃焼のピークが認められるが、処理によっていずれも抑制されていることが明らかである。

また、マイクロ TG の場合、無処理試料では着火、発炎燃焼による重量減少が濾紙のそれよりやや少ない代りに 500 °C 近傍に表面燃焼に相当する重量減少が認められる。これに対し処理ヒノキでは濾紙と同様の緩慢な重量減少が認められるにとどまり、無処理試料と異なる経過をたどった。

3・5 種々の酸・MFAC の燃焼抑制作用

HCl ・MFAC 処理濾紙は BE であり、図 9・11 に示すように着火、発炎燃焼に相当する発熱ピークをもつが、これは無処理試料 (図 9・5) に比較してやや緩慢で、そのピーク値は無処理のそれより約 20 °C 高温側に検出された。なお、試料はこの温度域においてすべて消費された。前章で述べたようにこれらの結果は、 HCl の炭化作用が弱いことと、それがやや高温側で起るためと考えられる。

HBr 、 H_2SO_4 、 $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH}$ を含む MFAC で処理された濾紙では無処理の着火、発炎燃焼

に相当する温度域で発熱ピークはゆるやかとなるが、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理のそれとくらべて発熱量が大である。また無処理の表面燃焼の温度域に、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理と異なり、小さなピークが検出されるが第5章および第6章の燃焼試験の結果からすると残じんとしては認められない程度の発熱反応と考えられる。

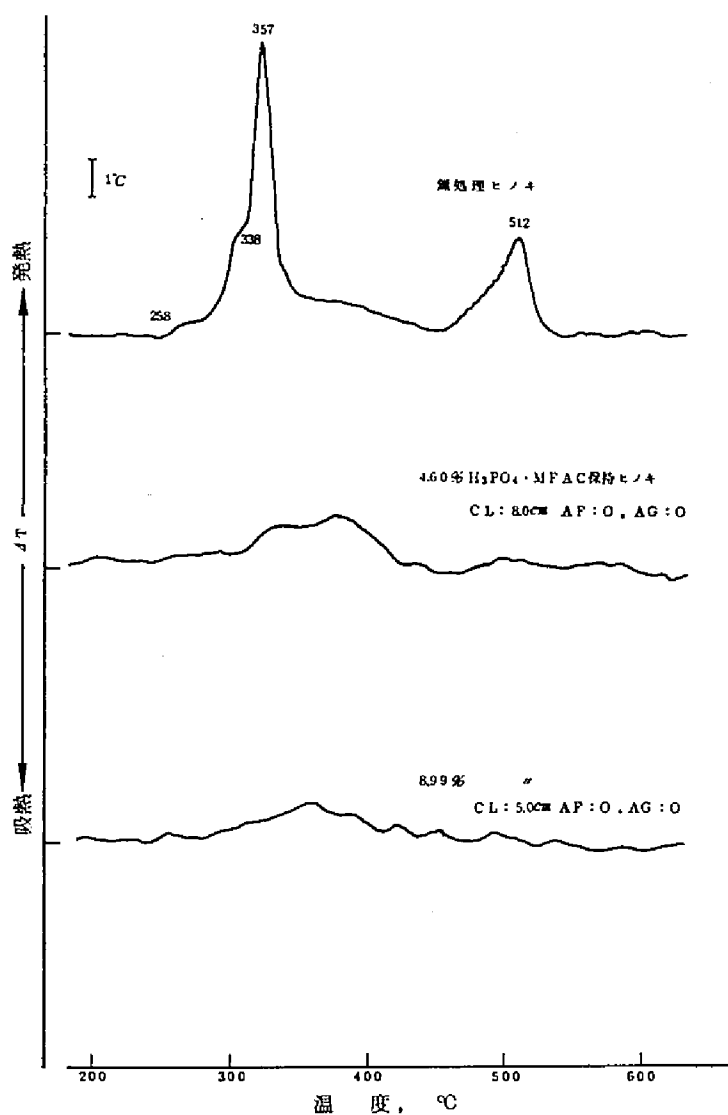


図 9・9、無処理および $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理ヒノキのマイクロ DTA 曲線 (空气中)
 ・ $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}] = 1.0$

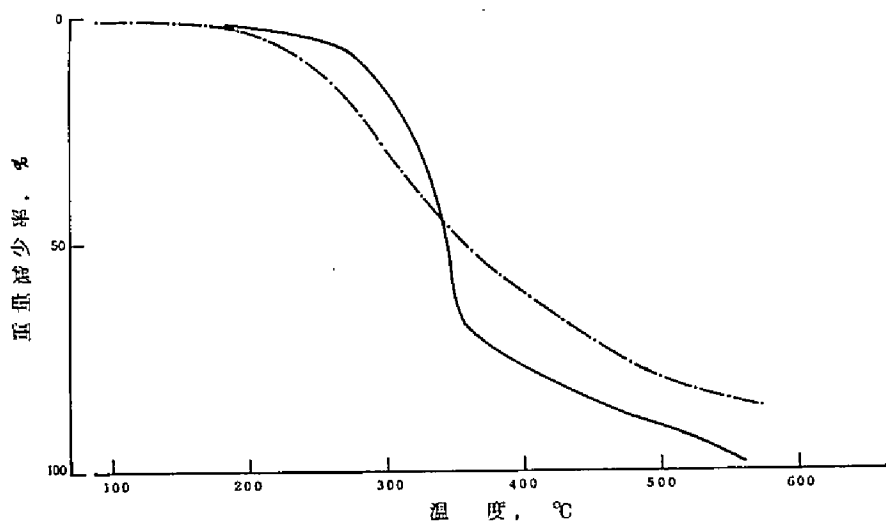


図 9・10、無処理および H₃PO₄・MFAC 処理ヒノキの TG 曲線 (空气中)

— 無処理ヒノキ
 - - - 8.99% H₃PO₄・MFAC 保持ヒノキ

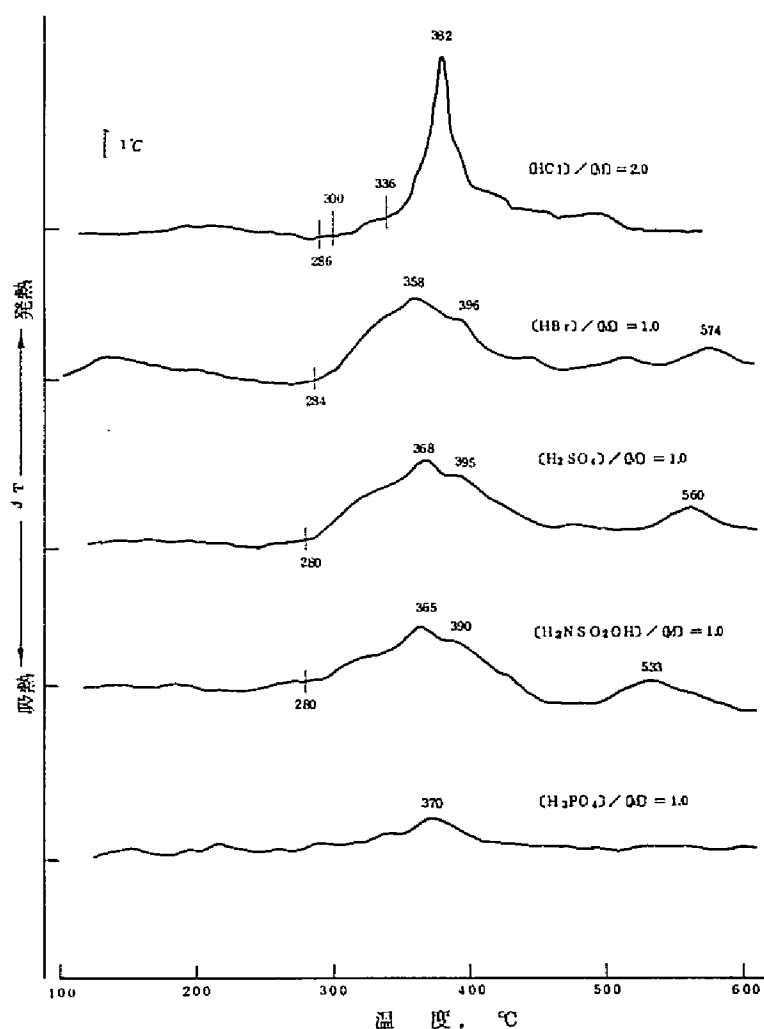


図 9・11、酸・MFAC 処理濾紙のマイクロ DTA 曲線 (空气中)

第 4 節 摘 要

木材の燃焼はそれぞれ機構の異なる発炎燃焼および表面燃焼より成立っているが、本章ではマイクロ DTA およびマイクロ TG により濾紙および木材の燃焼とそれに対する防火剤の抑制作用を検討し次に要約される結果を得た。

1. マイクロ DTA により濾紙、木材の着火、発炎および表面燃焼を分離して検出することができた。

2. マイクロ DTA によって測定した着火点 (発熱ピーク値) は針葉樹 11 種で平均 353℃、広葉樹 5 種で平均 351℃であった。

3. 木材の加熱に従いヘミセルロース、リグニン、セルロースの順に顕著な発熱反応を開始するものと考えられる。なおリグニンでは 333℃にはじまる緩慢なしかも大きな発熱があり、567℃にピーク値が認められた。

4. $H_3PO_4 \cdot MFAC$ で処理された濾紙およびヒノキでは、無処理試料の発炎燃焼および表面燃焼の温度域において発熱反応がなく、第5章および第6章の燃焼試験の結果を併せて考慮すると、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ は着火、発炎燃焼および表面燃焼にきわめてすぐれた抑制作用を有するものと判断される。

5. HCl 以外の酸を含む $MFAC$ で処理された濾紙にも無処理試料の発炎燃焼および表面燃焼に相当する大きな発熱はなく、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ と同様発炎燃焼および表面燃焼に対する抑制効果が認められた。

6. $HCl \cdot MFAC$ で処理された濾紙(BE試片)は無処理試料の発炎燃焼に相当する発熱ピークを示したが、無処理試料のそれに比較して小さく、かつそのピーク値は約 $20^\circ C$ 高温側に認められた。

文 献

- 1) W. K. Tang, Dissertation of the Univ. of Wisconsin, (1964)
- 2) W. K. Tang and H. W. Eickner, F P L Rept. No. 82 (1968)
- 3) R. C. Mackenzie, Differential Thermal Analysis vo. 2, Academic Press, 1972 p. 523.
- 4) 立花, 日化, 63, 924 (1942)
- 5) 石原, 満久, 未発表資料, (第23回日本木材学会大会研究発表要旨, 1973 P. 74 に一部発表)
- 6) V. M. Renzikov and G. P. Ponurov, I. Appl. Chem. USSR., 36, 1017 (1963)
- 7) W. L. Fons, Ind. Eng. Chem., 42, 2130 (1950)
- 8) D. L. Simms, Comb. and Flame, 4, 293 (1960); 5, 369 (1961); 6, 303 (1962); 7, 253 (1963), D. L. Simms and M. Law, *ibid*, 11, 377 (1967), D. L. Simms and D. L. Lawson, Brit. J. Appl. Phys., 3, 288 (1952)
- 9) 秋田, 消防研究所報告, 9, 1 (1959)
- 10) A. N. Koohyer and C. M. Sliepcevich; Univ. Dklahoma Res. Inst. Int. Memo. 1581 - 1 (1967)
- 11) W. K. Smith, J. B. King, J. Fire Flam. 1, 272 (1970)
- 12) 文献 3のp.538.
- 13) 黒川, 燃焼工学, 技報堂, 1961, p. 20
- 14) W. Sandermann und H. Augustin, Holz als Roh-und Werkstoff, 21, 305 (1963)
- 15) M. Kosik, V. Vasica und R. Domansky, Holzforschung und Holzverwertung, 20, 52 (1968)
- 16) 例えば, 吉田, 燃焼工学, 共立出版 1971, p. 14
- 17) A. A. Orning and E. Sterning, J. Phys. Chem., 58, 1044 (1954)

第10章 熱分解ガスの分析による燃焼抑制機構の検討*

第1節 緒 言

木材およびその主要成分の熱分解生成物の組成を知ることは木材の熱分解、燃焼および炭化を理解する上でも、また建築火災における煙およびその毒性の研究の上でも重要であり、とくにセルロースのそれは木材およびセルロースの発炎燃焼を研究する上できわめて重要である。

セルロースの熱分解生成物研究のためにガスクロマトグラフィ (GCと略記する) が近時多く採用^{1~3)}され、セルロースの熱分解機構解明に新しい知見を与えており、木材、木材成分および防火処理したその熱分解生成物研究に対してもその利用が拡大されつつある。

前章において $H_3PO_4 \cdot MFAC$ を含む酸・MFACのセルロースおよび木材の着火、燃焼に対する抑制効果は脱水作用の寄与が大きいことを述べたが、こゝでは熱分解生成物中の水をGCによって定量し、その作用の有無を検討した。

セルロースの着火、燃焼に直接寄与する可燃性混合気は H_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_6 のような低分子化合物から高分子量の炭化水素までを含む複雑な組成⁵⁾をもつが、セルロースの熱分解初期における主たる生成物は H_2O 以外に CO および CO_2 がある^{4,5)}。セルロースの重合度低下は $250^\circ C$ 以下より徐々に始まり、この時セルロース分子または分子間の水が逸出するが、S. B. Martin⁵⁾ は、この脱水作用が $250^\circ C$ の低温度域における唯一の反応であり、これに対し、 CO_2 はピラノース環の開環という激しい反応があつてはじめて生成するとの見解をとっている。一方、S. Martin⁶⁾ はセルロースを急速に加熱したときには CO の生成が優先することを認め、また、S. Satonaka⁷⁾ も濾紙およびエゾマツの熱分解GCにより CO の生成が優先することを示している。

$(NH_4)_2HPO_4$ は加熱によって、 $155^\circ C$ で脱アンモニアして $NH_4H_2PO_4$ を生成し、これは $190.5^\circ C$ でさらに脱アンモニア反応によって H_2O と NH_3 を放って $(NH_4PO_3)_n$ になるが、これによって処理された濾紙の熱分解生成物中には NH_3 が検出されない。この理由については HCN への変化によるとの説^{9,7)}がある。しかし NH_3 の発生によって酸素が希釈されることをアンモニウム塩の効果のひとつに数える説も多い⁹⁾。

酸・MFACはMと同様溶融温度以上に加熱すると脱アンモニア縮合によってメラム、メレム、を生成し、最終的には多数分子の脱アンモニア縮合したメロンに至る¹⁰⁾ものと予想される。したがってその燃焼抑制効果に遊離のアンモニアが寄与するか否かを明らかにすることは、上述の現状において意味をもつであろう。

第2節 実 験

2・1 試 料

* 第23回日本木材学会大会、京都(1973)において講演発表した。

第8章の試料と同一である。

$H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理セルロース粉末：東洋濾紙製セルロース粉末Cを第4章と同様に処理して得た。 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ ($[H_3PO_4] / [M] = 1.0$) の保持率は18.3%であった。

ただし、 NH_3 の検出のために、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ ($[H_3PO_4] / [M] = 1.0$)、 $(NH_4)_2HPO_4$ および $[NH_2C(NH)NH_2]_3 \cdot H_3PO_4$ の保持率が10%以上となるように調整して処理した濾紙およびヒノキを用いた。

2・2 分析方法

熱分解生成物の検討に用いたガスクロマトグラフは島津製作所製GC-5Aである。熱分解は同社製GC用熱分解装置PYR-1Aを用い、これをGC-5Aに直結して熱分解生成物の導入をほかった。

2・2・1 水の定量

熱分解生成物中の水の検出は比較的容易であるが、通常の条件ではテーリングが大きくその定量はきわめて困難である。

予備実験において、テーリングがなく、再現性の高い次の二つのガスクロマトグラフ条件を得て、熱分解生成物中の水の定量をおこなった。

1) 熱分解条件

分解温度：280℃、310℃、405℃、510℃および700℃。分解時間：10秒。試料量：1.0mgを標準とした。雰囲気はHe気流とした。

2) ガスクロマトグラフ条件

条件(1)

カラム：10%PEG1000 on Flusin T 30~60 mesh, 4mm ϕ ×2mステンレスカラム。カラム温度：115℃ キャリヤガス：He(60ml/min)、検出器：TCD(高感度プリアンプ併用)。検出器温度：240℃、ただし、この条件では H_2O と NH_3 の分離はできない。

条件(2)

カラム：Chromosorb 103, 60~80 mesh, 4mm ϕ ×2mステンレスカラム。カラム温度：256℃、キャリヤガス：He(40ml/min)、検出器：TCD(高感度プリアンプ併用) 検出器温度：275℃

なお水の検出にはPORAPAK Qが好結果を与えるがアンモニアのピークを含むので、こゝでは除外した。

水の定量はクロマトグラムのピーク面積を半価幅法に島津製作所製GC用デジタルインテグレータITG-2Aによる直接測定を一部併用して測定した。検量線は同一条件下で純水をマイクロ

シリンジにて段階的に注入した結果にもとづいて作成した。

2・2 CO、CO₂ および CH₄ の定量

定量法は2・1と同様であるが、検量線は同一条件下で標準試料をGC5A用ガス試料導入検量管を用いて段階的に導入した結果によって作成した。検量線は原点を通る直線とはなったが、検量管の容積に比べ検出すべき容積がきわめて小さく、この付近で検量線のかたむきがあるいは大容積の場合と異なるという可能性が残されている。

1) 熱分解条件

分解温度：280℃、350℃、400℃、500℃、600℃および700℃。分解時間：10秒、試料量：1.5mgを標準とした。雰囲気はHe気流である。

2) ガスクロマトグラフ条件

カラム：活性炭、60～80mesh 4mm ϕ ×2mステンレスカラム、カラム温度：108℃、キャリアガス：He(40ml/min)、検出器：TCD(高感度プリアンプ併用)。検出器温度：120℃。

2・3 NH₃ の検出

1) 熱分解条件

2・2と同じとした。

2) ガスクロマトグラフ条件

カラム：15%THEED on Shimalite F 20～80mesh, 3mm ϕ ×2.25mステンレスカラム、カラム温度：35℃、キャリアガス：He(40ml/min) 検出器：TCD(高感度プリアンプ併用)。ほかにカラムとしてChromosorb 103および水をプリカットしてPorapak Qを用いた。定量は2・2と同一装置を用いておこなった。

第3節 結果と考察

3・1 水およびアンモニアの生成

H₃PO₄・MFACの熱分解では脱アンモニア縮合反応によるNH₃の生成の危険があるので、水の定量にはH₂OとNH₃を分離できるカラム条件(2)によって得た結果をまず示すことにする。図10・1は無処理および処理濾紙の水の生成量と熱分解温度の関係である。

これによると、無処理濾紙および処理のそれにおいては熱分解温度が高くなるに従い水の生成量の増加が認められるが、いずれの分解温度においても、処理によって水の生成量はさらに増している。分解残渣は熱分解温度が高くなると、水の生成とは逆に減少し、無処理500℃以上ではほとんどゼロとなる。これに比べ処理試料の残渣は、いずれの分解温度においても無処理試料に比べて

多かった。したがって、無処理濾紙の熱分解生成物中では水以外の成分がきわめて多いことが示され、これが燃焼に大きな寄与をするものと考えられる。逆に、重量減少率に占める水の生成量の割合は、処理によって増加し、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ の脱水効果が明らかである。

これに対し、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理濾紙の熱分解による水の生成は多い。表10・1には $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 保持率の異なる濾紙の分析結果を示した。さらに、図10・1について述べた処理の効果は、保持率1.72%のBE試片をも含めて保持率13.2%に至るすべての試料においてみられる。

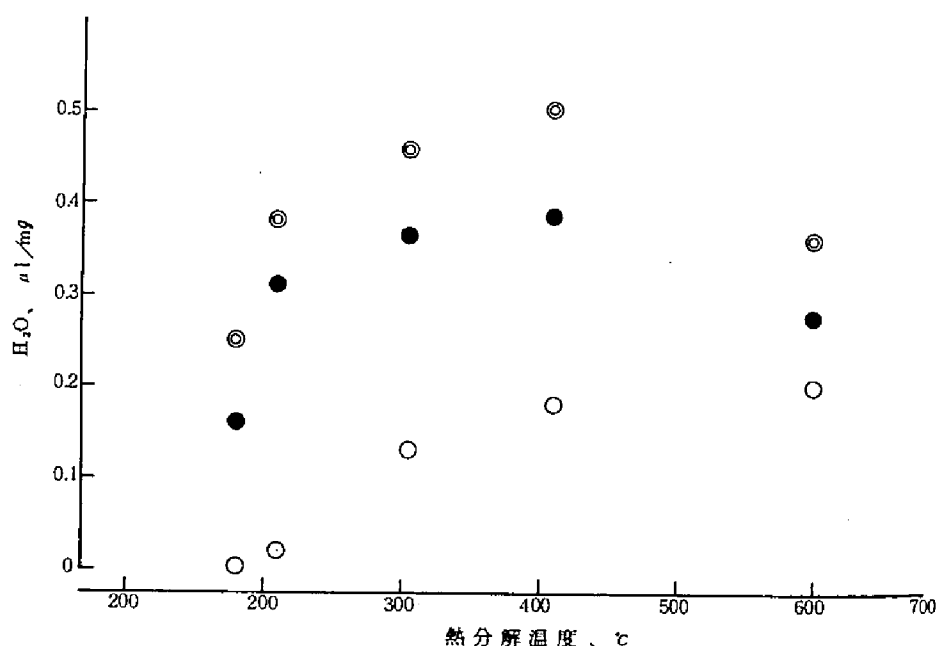


図10・1、無処理および $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理セルロースの熱分解温度と水の生成量の関係
○：無処理， ●：1236・， ⊙：2050・， 表10・1 参照

図10・2に $H_3PO_4 \cdot MFAC$ の保持率と水の生成の関係を熱分解温度に区分して示した。これによると280℃以上の熱分解温度ではいずれの場合も保持率が高くなるに従い水の生成量は増加するが、保持率4.47%から8.99%の範囲を越えるとほぼ一定値に達する。この保持率は濾紙の着火、燃焼を抑制するに要する $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 保持率とほぼ一致する。また、保持率1.72%試片ロットのASTM D777による防火性能はBEで、横方向への展炎はなく、着火により弱い発炎燃焼を生ずるが、残炎10秒、残じん0秒でかなりの燃焼抑制作用を有する。この傾向は水の生成にも認められ、無処理のそれに比較して顕著な水の生成がある。

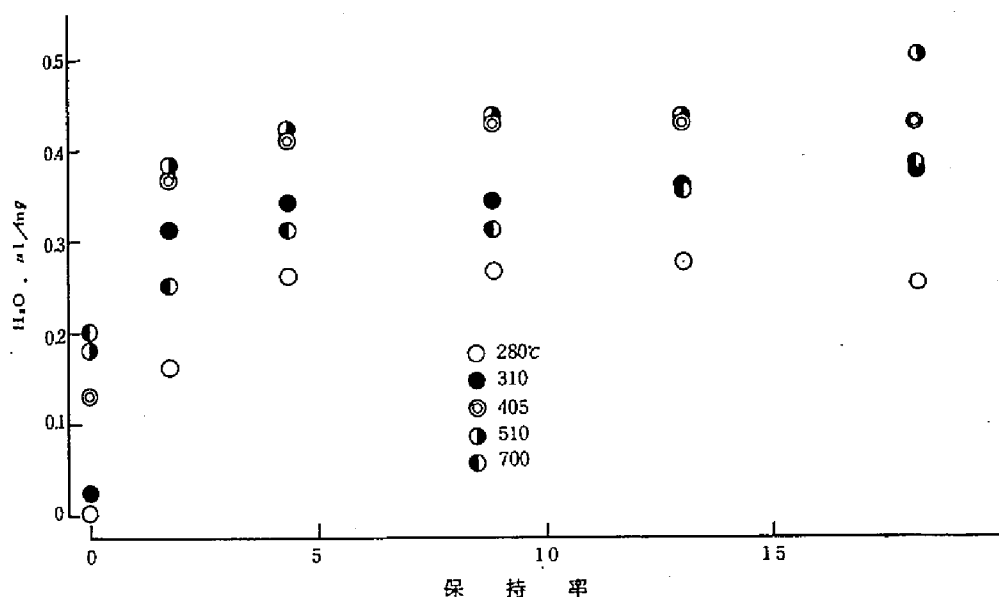


図 10-2、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 保持率と水の生成の関係

・ $[H_3PO_4]/[M] = 1.0$

表 10・1 は無処理および $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理濾紙 1.0 ～ 2.5 mg を熱分解したときの重量減少率、カラム条件 (2) によって求めた水の生成率および揮発した生成物中に水が占める割合を示している。

これによると 280℃ における無処理濾紙の揮発生成物中に占める水の割合は 1.47% であるのに対し、処理濾紙ではいずれも水の生成が大で、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 保持率 4.47% 以上の試料の揮発生成物中に占める水の割合は 50% を越え、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ のセルロースに対する脱水作用が著しいことがわかる。この割合はある熱分解温度において最大値をもるものゝようであり、無処理濾紙では 300℃ 付近に約 22% のなだらかなピークがあり、保持率の増加にともないピーク温度は上昇して、保持率 8.99% では 400℃ 付近に約 70%、保持率 13.2% では 450℃ 付近に 76% をこえるピークが存在する。

なお、カラム条件 (1) においても同様な結果が得られた。

アンモニウム塩および $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 単独では NH_3 が検出され、また、後述するように $(NH_4)_2HPO_4$ あるいは $H_3PO_4 \cdot MFAC$ によって処理した試料は熱分解残渣および燃焼残渣中にかなりの N を含む。これに対し、処理濾紙では 400℃ 以上 800℃ の範囲では NH_3 を検出する

表10・1 ガスクロマトグラフ用熱分解装置PYR-1Aで熱分解されたときの無処理および処理セルロースの

重量減少率と水の生成率

試料番号	保持率 %	280℃			310℃			405℃			510℃			700℃		
		wt loss ③ %	H ₂ O ev ⑤ %	⑤/③ %	wt loss ③ %	H ₂ O ev ⑤ %	⑤/③ %	wt loss ③ %	H ₂ O ev ⑤ %	⑤/③ %	wt loss ③ %	H ₂ O ev ⑤ %	⑤/③ %	wt loss ③ %	H ₂ O ev ⑤ %	⑤/③ %
無処理	—	3.40	0.05	1.47	10.5	2.3	21.9	75.9	13.0	17.3	99.3	18.0	18.3	99.8	20.0	20.1
2050*	18.3	47.7	25.0	52.5	47.5	34.0	71.7	61.3	45.8	74.9	65.5	50.0	76.3	60.4	34.5	57.2
1203	13.2	47.5	27.5	57.8	50.6	36.0	71.2	56.4	42.4	75.3	57.6	43.8	76.0	61.5	36.0	59.0
1208	8.9	45.9	25.7	56.0	57.4	33.4	58.3	60.8	42.6	70.3	71.0	43.0	62.0	70.5	32.5	46.2
1212	4.4	44.3	26.1	58.9	59.0	34.2	57.9	63.3	40.8	64.5	77.6	42.3	54.6	83.3	31.0	37.4
1236	1.7	39.5	15.8	40.0	56.8	31.4	55.4	67.0	36.5	54.5	80.7	38.4	47.5	86.1	25.0	29.1

wt. loss [a] : 重量減少率 (熱分解生成ガス) (%)

H₂O ev. [b] : 水の生成率、水の生成量 / 試料重量 × 100 (%)

[b] / [a] : [b] / [a] × 100 (%)

* : セルロース粉末に対して処理したもので保持率はNの分析値より計算した。

ことができなかった。この理由として⁹⁷⁾H⁹⁷CNまたはN₂への変化か、あるいは反応性の高い活性炭素表面への吸着によるものか、結論を得るには至らなかった。

3・2 H₂、CH₄、COおよびCO₂の生成

無処理濾紙を600℃で熱分解したときのクロマトグラムを図10・3に示す。この図によればCO、CO₂以外に少量のH₂およびCH₄が明瞭に検出されている。これらのうち、H₂は無処理濾紙の600および700℃の熱分解においてのみ認められ、処理濾紙においてはどの温度においても検出されなかった。表10・2に無処理および処理濾紙からのCH₄、CO、CO₂の生成量およびCO/CO₂の比を示した。

CH₄の生成量は、分解温度の上昇に伴って増加するとともに、H₃PO₄・MFACの保持率の増加に伴って若干の減少を示し、揮発成分一般と同様の傾向をもつようである。

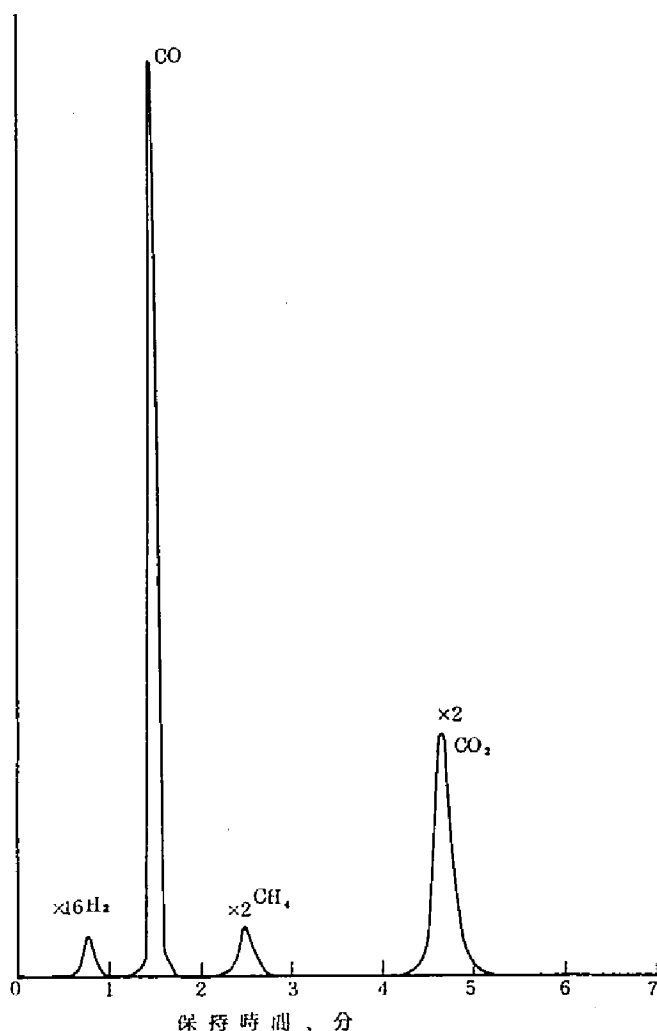


図10・3、無処理セルロースの熱分解ガスクロマトグラム
熱分解温度：600℃

表10・2 無処理およびH₃PO₄・MFAC処理セルロースの熱分解によって生成した
CO、CO₂およびCH₄量

試料番号	熱分解 生成物名	熱分解ガス生成量 ml/mg					
		280℃	350℃	400℃	500℃	600℃	700℃
無処理	CH ₄				0.028	0.051	0.068
	CO	痕跡	0.060	0.076	0.243	0.435	0.489
	CO ₂	痕跡	0.058	0.065	0.068	0.059	0.046
	CO/CO ₂		1.035	1.169	3.754	7.373	10.630
1203*	CH ₄				0.010	0.014	0.031
	CO	0.024	0.035	0.053	0.070	0.155	0.221
	CO ₂	0.195	0.315	0.376	0.463	0.582	0.436
	CO/CO ₂	0.123	0.110	0.141	0.150	0.266	0.507
1208	CH ₄				0.011	0.018	0.038
	CO	0.023	0.039	0.069	0.083	0.127	0.428
	CO ₂	0.162	0.247	0.245	0.333	0.337	0.532
	CO/CO ₂	0.142	0.158	0.280	0.248	0.377	0.805
1212	CH ₄				0.018	0.029	0.046
	CO	0.019	0.051	0.076	0.102	0.229	0.473
	CO ₂	0.120	0.210	0.206	0.301	0.470	0.575
	CO/CO ₂	0.154	0.245	0.370	0.339	0.487	0.823
1236	CH ₄				0.025	0.032	0.061
	CO	0.018	0.042	0.072	0.204	0.304	0.600
	CO ₂	0.110	0.195	0.197	0.278	0.392	0.704
	CO/CO ₂	0.164	0.215	0.365	0.734	0.776	0.852

CO、CO₂の生成は無処理濾紙の場合、Martinの見解に反し、280℃において痕跡にとどまった。熱分解温度400℃までの範囲ではCOとCO₂の生成はほぼ同量であり、500℃をこえてもCO₂の生成量はさほどに増加しないのに対し、COの生成量が急増する。CO/CO₂の値は低温において1.0をわずかにこえる程度であるが、500℃で3.75、600℃で7.37、700℃では10.63にも達する。この結果は木材およびその組成成分の熱分解についての既述の結果と一致する。¹²⁵⁾

セルロースの着火、燃焼はなかでも熱分解中間生成物であるレボグルコサンの寄与が大きいとされてお^{12,13)}りR. S. Alger¹³⁾らはレボグルコサンの熱分解においてCO/CO₂が高いことから、逆にセルロースあるいは木材においてCO/CO₂の-highいことがレボグルコサンの生成を示唆するとしており、駒沢¹⁴⁾らもレボグルコサンの熱分解においてCOの生成が著しく多いことを示している。

これに対して、表に示すように、H₃PO₄・MFAC処理濾紙ではCO/CO₂が1.0より小さく、この減少はCO生成量の若干の減少とCO₂の生成量の著しい増加に由来する。

第4節 摘 要

本章では保持率の異なるH₃PO₄・MFACで処理された濾紙を用い、熱分解ガスクロマトグラフにより、二、三の熱分解生成物を検出定量して以下の結果を得た。

1. H₃PO₄・MFAC処理濾紙はセルロースの熱分解温度以下におよぶ温度域において多量の水を逸出し、第5～6章、第8章および第9章の結果とも考え合わせて、処理の効果は脱水炭化作用を主とするものであることが明らかとなった。

2. 熱分解生成物中のCO/CO₂は処理によって減少した。これによっても、揮発性分解生成物中の不燃性成分が増加し、かつ、揮発性生成物全量の減少、すなわち重量減少率の低下と相まって、揮発性成分の生成が大いに抑制されることとなり、第5章、第6章および第7章の燃焼試験結果がうらづけられた。

3. H₃PO₄・MFAC処理濾紙の熱分解生成物中にNH₃は検出されなかった。(NH₄)₂HP0₄処理濾紙においても同様な結果が得られ、アンモニウム塩による従来の防火機構について、アンモニアによる酸素の希釈という仮説を否定することになった。

文 献

- 1) S. B. Martin and R. W. Ramstead, Anal. Chem., 33, 982 (1961)
- 2) G. T. Greenwood, J. H. Knox and E. Milne, Chem. and Ind. (London) 1738 (1963)
- 3) S. Glassner and A. R. Pierce, Anal. Chem., 37, 525 (1965)
- 4) O. P. Golova, A. M. Pakhomov and I. I. Nikolaeva, Izvest Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk, 1957, 519 (CA, 51, 14258 C (1957))
- 5) S. B. Martin, 10th Symp. on Comb. (International) (1965) p. 877

- 6) S. Martin, Res. and Develop Tech. Rept USNR DL-TR-102-NS081-001, 1956
- 7) S. Satonaka, Fireproofing of Wood and Related Materials, Progress in Fire Retardancy Series vol. 3, ed. V. M. Bhatnager TECHNOMIC Publishing Co., Inc., 1973, p.74-98.
- 8) 田中聖一ほか, 北大, 演習林報告, 25, (1), 235 (1967)
- 9) 例えば, S. Coppick, Chapt. 3 in Flameproofing Textile Fabrics, ed. W. Little, 1947, Reinhold, New York, I. M. Gottlieb, Text. Res. J., 26, 156 (1956)
- 10) 例えば, E. M. Smolin and L. Rapoport, s-Triazines and Derivatives, 1959, Interscience Pub.Inc., V. V. Korshaf. Heat-Resistant Polymers, 1971 Israel Program for Scientific Translation.
- 11) 守川時生, 日本火災学会論文集, 22, 1 (1972)
- 12) 石原茂久, 満久崇磨, 木材研究, No. 42, 13 (1967)
- 13) R. S. Alger and C. S. Cook, USNRDL AD 704-145 (1969)
- 14) 駒沢克己, 伊東英武, 葛西章, 布村昭夫, 北林産試月報, 第 2 4 0 号, p.20 (1972)

第11章 無処理および $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理濾紙 焼成物の赤外吸収スペクトル*

第1節 緒 言

セルロース構造の解明のために赤外吸収スペクトル (IRスペクトルと略記する) を応用した例^{1~4)}、M. M. Tang⁵⁾、吉野⁶⁾および大谷^{7,18)}によってセルロースの熱分解過程の検討もなされており、大谷は、 N_2 気流中のIRスペクトルにおける変化を重量減少と対比し、減量が15%までの範囲 ($250 \sim 300^\circ\text{C}$) でカルボニル基 (1700 cm^{-1}) とシス型の二重結合の発生 (1635 cm^{-1} 、 700 cm^{-1}) がみられ、55%の重量減少 (300°C 以上) ではOH基 (3400 cm^{-1}) の著しい減少と、カルボニル基の急増および芳香族環 (1600 cm^{-1}) の発生があり、重量減少が70%に達すると (400°C) カルボニル基は急に減少し、75%のそれ (500°C) で芳香族の種々の置換体構造 ($900 - 700\text{ cm}^{-1}$) が生ずるとしている。

一方、IRスペクトルによる防火処理セルロースの研究⁸⁾もあり、また、防火処理セルロースの焼成物のIRスペクトルから分解機構の検討もなされている。^{9~13)}

稲垣¹¹⁾らは、含リンセルロースの熱分解において防火効果の低い試料の焼成物では、無処理セルロースと同様カルボニル基の生成が著しいのに対し、効果のすぐれているそれではカルボニル基の生成は少なく、セルロースに帰属する吸収が 237°C の低温で弱くなり、さらに共役二重結合やフラノース環の生成のあることを報告している。また、稲垣¹³⁾らはTGとIRスペクトルの結果から、防火処理セルロースの熱分解においてカルボニル基またはカルボキシ基の生成の著しい場合は防火性能が劣るとも報告している。

本章では所定の温度で焼成した無処理および $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理濾紙焼成物のIRスペクトルを比較し、特にカルボニル基に注目して、着火、燃焼の抑制効果との対応関係を求めた。

第2節 実 験

2・1 試 料

無処理濾紙、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ ($[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 1.0$) 0.96%、7.08%および11.98%を含む濾紙を第9章、2・1の1で述べた方法によって焼成したものである。

2・2 IRスペクトルの測定

回折格子型赤外線分光光度計を用い、KBr錠剤法 (試料1mg/KBr 300mg) により、岩塩領域で測定した。装置は日本分光DS-402G型で、測定条件は $22 \pm 3^\circ\text{C}$ 、関係湿度 $45 \pm 5\%$

* 第23回日本木材学会大会、京都 (1973) において講演発表した。

であった。試料は2・1で調製したものをアブデルハルデン乾燥器にて48時間真空乾燥(80℃, $3 \sim 5 \times 10^{-2}$ mmHg)したものを用いた。

第3節 結果と考察

3・1 無処理濾紙焼成物のIRスペクトル

加熱到達温度の上昇に伴う無処理濾紙のIRスペクトルの変化を図11・1に示した。試料の加熱は第8章に述べたTGと昇温速度において一致するが、試量の量の多いことによる加熱のおくれを回復させる意味で最終温度において10分間保持したことが異なる。

図によれば、260℃のスペクトルは従来から知られているセルロース^{1~4)}にきわめて類似している。無焼成スペクトルと相異なる点は1635 cm^{-1} に吸収のないことである。この1635 cm^{-1} の吸収は普通吸着水による吸収¹⁾として認められている。しかし、この吸収は十分に注意して乾燥した試料では消失することから、この段階ではセルロースの構造に著しい変化はないものと考えられる。

285℃になるとセルロースの吸収バンドである1430、1370、1358、1336、1317、1282、1162、1110 cm^{-1} などの吸収が弱くなり、カルボニル基に帰属する1700 cm^{-1} の吸収が発生する。この吸収は355℃まで増加し、396℃まで認められる。さらにこの吸収は400℃以上ではやや低波数側に移動し、500℃ではわずかに存在するのみとなる。

また、285℃に炭素二重結合に帰属する1630 cm^{-1} の吸収があるが、310℃では低波数側にずれる。またこの温度から1600 cm^{-1} (芳香族構造)の吸収が認められる。この芳香族環に帰属する吸収(1600-1570 cm^{-1} ⁷⁾)は500℃まで認められ、また、400℃以上で900-700 cm^{-1} に芳香族構造に帰属する吸収がわずかに認められる。

さらに、OH基に帰属するとされている3350 cm^{-1} の吸収は、焼成温度の上昇により減少し、396~455℃では不明確となり、500℃では消失した。

上述のセルロース固有の1430-1110 cm^{-1} の吸収バンドは355℃と396℃の間で消失し、この温度範囲でセルロースの構造に著しい変化のあることを示している。

3・2 低H₃PO₄・MFAC保持濾紙焼成物のIRスペクトル

H₃PO₄・MFACの保持率が0.96%の試料を280℃で焼成したものゝIRスペクトルを図11・2に示す。本試料は第5章の燃焼試験においてはBE試片であって、着火、発炎燃焼を抑えることはできない。また、第8章のTGにおける急激な重量減少開始温度が300℃であって無処理のそれよりやや低温側にある。

図によれば、1700 cm^{-1} と1620 cm^{-1} の吸収があり、無処理の285℃の吸収に類似している。カルボニル基の吸収は無処理285℃に比べやや弱い。以下に述べる高保持率の試料から

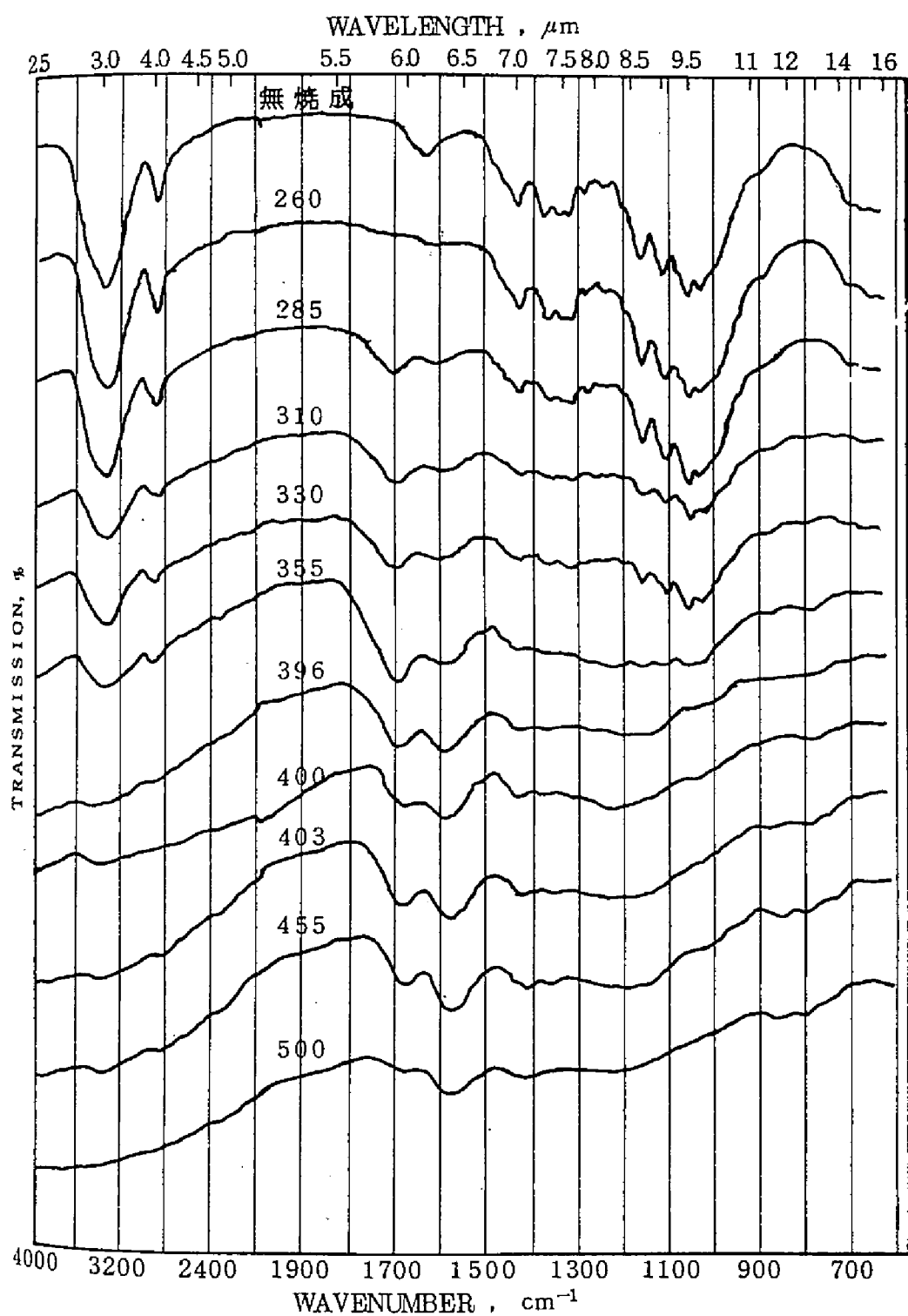


図 11・1 濾紙焼成物の IR スペクトル
 添字は焼成温度
 昇温速度: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

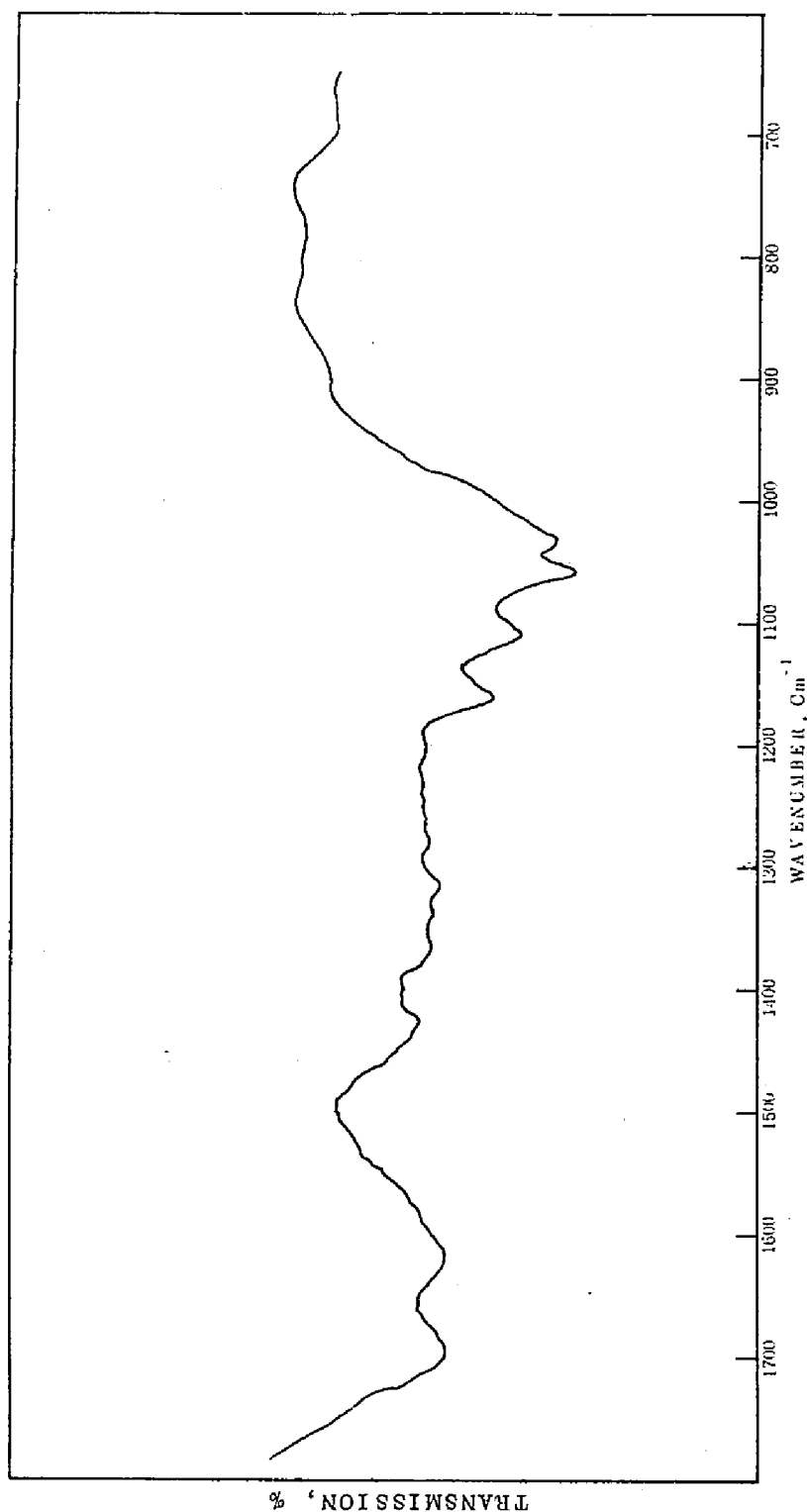


図11・2 H_3PO_4 -NFAC保持率0.96%の硫酸焼成物のIRスペクトル
焼成温度：280°C

得られる結果をも考慮するならば、この生成が十分な抑制作用をもたない試料では防火効果が劣るとした稲垣¹³⁾らの見解をばうらづけるものであろう。

3・3 H₃PO₄・MFAC処理濾紙焼成物のIRスペクトル

H₃PO₄・MFACを7.08%保持する処理濾紙焼成物のIRスペクトルを図11・3に示す。

これらの濾紙は160℃、30分のキュアをほどこしたものであり、これを160℃で焼成した結果は無焼成のそれと差異がない。また、240℃の焼成物もこれとはほぼ同様である。無焼成およびこの温度範囲の焼成物に1635⁻¹cm⁻¹の吸収のあることは、保存中または錠剤調製時における吸着水によるものであろうと考えられる。

250℃に至るとMFACに帰属するとされる1587⁻¹cm⁻¹(N-N変角⁴⁾)、1560⁻¹cm⁻¹(メチロール基のC-O伸縮⁴⁾)、1493⁻¹cm⁻¹(トリアジン環の面内変角⁴⁾)の吸収を含むブロードな吸収が弱くなる。これは、この温度域の焼成によってMFACに何らかの変化の生じていることを示唆しており、J. H. Lady¹⁴⁾らやL. H. Anderson¹⁵⁾らが、250℃以上でMFACの熱分解がおこるとした結果に符合する。このような推移を明らかにするために、この付近の波数におけるスペクトルを拡大して図11・4に示した。

280℃ではセルロースの吸収バンドは弱くなり、284℃ではそれが消失しておりこの温度域でセルロースの構造に変化のあることがわかる。284℃の1500-900⁻¹cm⁻¹の範囲の吸収を無処理のそれに比べると、355℃の焼成物に大略類似しており、H₃PO₄・MFAC処理ではセルロースの構造変化が無処理のそれより約70℃低温側でおこっているものと考えられる。

また、OH基も280℃まで認められるが、284℃ではわずかな吸収を残すにとどまる。なお、3260⁻¹cm⁻¹にはNH₂基に帰属するとされている吸収(表3・4)があるが、本吸収がNH₂基に帰属するかどうかを明らかにすることはできなかった。

さらに、250~270℃にみられる1630⁻¹cm⁻¹(炭素二重結合⁷⁾)の吸収は、280℃に至ると低波数側に移り、1600⁻¹cm⁻¹に吸収が認められ、300℃以上では、この吸収はさらに低波数側に移る。また、300℃~320℃では新たに1300-1150⁻¹cm⁻¹(芳香族環の間のエーテル結合¹⁶⁾)および900-700⁻¹cm⁻¹(芳香族環またはフラノース環^{16,17)})の吸収があらわれる。

270℃をこえると、カルボニル基の生成を示す1700⁻¹cm⁻¹にショルダ状の吸収が認められ、284℃で小さなピークとなるが、300℃では再びショルダー状となりその吸収は弱くなる。この吸収は無処理の285~455℃の焼成物および0.96%のH₃PO₄・MFACを含む濾紙の280℃焼成物より弱く、これらに比べて本試料のカルボニル基の生成は少ないものと判断される。

3・4 高H₃PO₄・MFAC保持濾紙焼成物のIRスペクトル

H₃PO₄・MFAC 11.98%を含む濾紙焼成物のIRスペクトルを図11・5に示す。

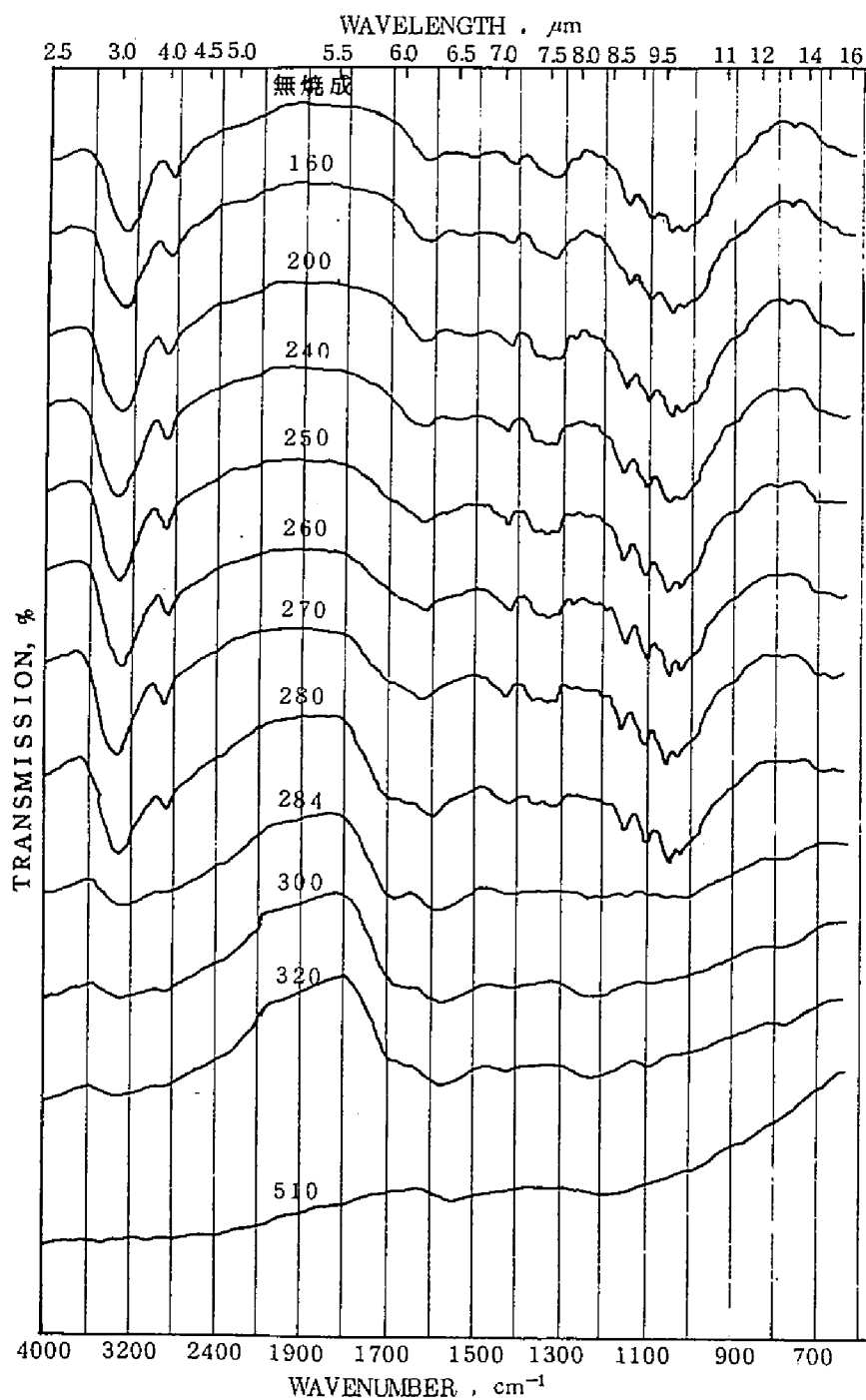


図11-3 H_3PO_4 -MFAC処理濾紙(保持率7.08%)焼成物の
IRスペクトル

添字は焼成温度($^{\circ}\text{C}$)を示す。

昇温速度: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

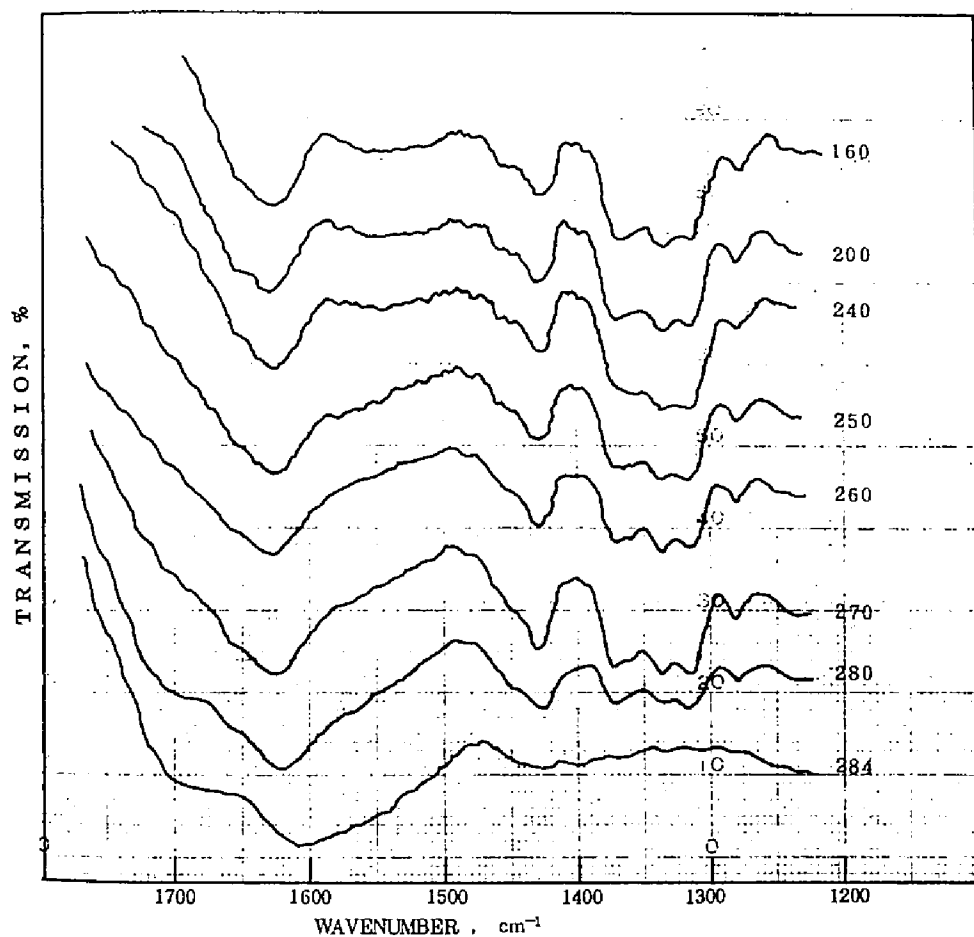


図 11・4 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理濾紙焼成物の IR スペクトル 添字は焼成温度

3・1 および 3・2 において $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理と無処理焼成物の差異として認められた 1700 cm^{-1} のカルボニル基の吸収に注目すると、280℃および285℃でショルダー状の吸収が認められるにすぎない。

この吸収は、保持率 7.08% の濾紙焼成物の吸収 (図 11・3) と比較すると差異はほとんどないが、保持率 0.96% の濾紙焼成物 (図 11・2) および無処理焼成物 (図 11・1) に比較すると明らかに弱い。

本試料のスペクトルが、保持率 7.08% の濾紙焼成物のそれとの間に大きな差異の認められない

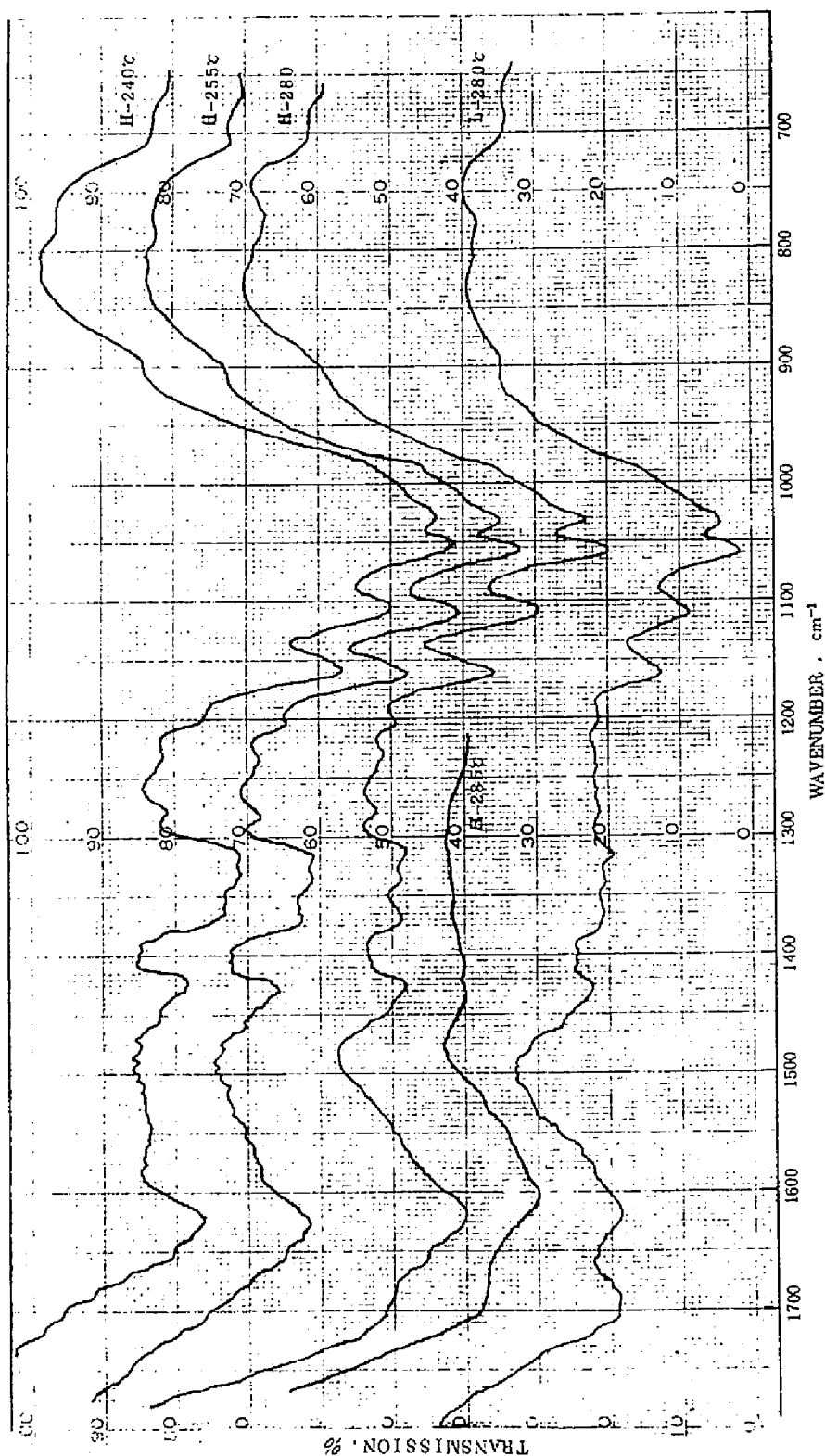


図 11.5 H₂PO₄・MFAC 処理セルローズ焼成物の赤外吸収スペクトル
 素子 C および L は MFAC 保持率、温度は焼成物温度
 H : 11.98 % , L : 0.96 % , 〃 : H₂PO₄・MFAC : 0.1

ことは、第5章の燃焼試験の結果および第8章のDTA-TGの結果を考えあわせると、濾紙に対する $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の作用は7.08%近傍の保持率で飽和しているものと考えることができる。

なお、本試料のOH基に帰属する吸収およびセルロースの $1430-1110\text{ cm}^{-1}$ の吸収バンドは285℃で弱くなり、このことも保持率7.08%の試料と同様である。

第4節 摘 要

所定の温度で焼成した無処理および $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理濾紙のIRスペクトルから、両者の熱分解過程の相異を検討し、次の結果を得た。

1. 無処理濾紙は焼成温度の上昇に伴い、285℃でカルボニル基が現われて漸増し、水酸基は漸減する。355℃に至りカルボニル基は急速に増加する一方芳香族構造が発生する。396℃から455℃までは芳香族構造の吸収はやゝ増すが、スペクトル全体では著しい変化はない。500℃では芳香族構造以外の特性吸収は消失した。

2. 着火、発炎燃焼に対して抑制作用をもたない保持率0.96%の濾紙焼成物では無処理のそれと同様カルボニル基および炭素二重結合の吸収が認められた。

3. 着火、燃焼に対する抑制効果をもつ保持率7.08%の濾紙の240℃焼成物のスペクトルは無焼成(たゞし、160℃、30分キュア)のそれとの間に差異が認められなかった。

250℃以上の焼成物ではMFACの特性吸収が弱くなった。

270℃をこえるとカルボニル基の生成を示す吸収が認められたが、無処理および保持率0.96%の場合に比較して小さかった。280℃以上では芳香族構造によると考えられる吸収が認められた。

また、280℃でセルロースの吸収バンドは弱くなり、284℃ではそれが消失した。この消失は無処理に比べ約70℃低温側でおこったことになる。

4. $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ を11.89%を含む濾紙焼成物のスペクトルには、保持率7.08%の場合と大差がなく、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の作用は7.08%近傍の保持率においては飽和に達すると第5章、第8章の結果に符合する。カルボニル基の吸収もまた保持率7.08%の場合と同様に弱く、防火効果の高い濾紙焼成物ではカルボニル基の生成がわずかであるとの稲垣らの見解が支持された。

文 献

- 1) M. Tsuboi, J. Polym. Sci., 25, 159 (1957)
- 2) C. Y. Liang and R. H. Marchessault, *ibid*, 32, 269 (1959)
- 3) R. G. Zbankov, Infrared Spectra of Cellulose and Its Derivatives, Consultant Bureau 1966.
- 4) R. T. O'Conner, Instrumental Analysis of Cotton Cellulose and

- Modified Cellulose, Marcel Dekker 1972, p. 57, 402
- 5) M. M. Tang and R. Bacon, Carbon, 2, 211 (1964)
 - 6) 吉野, 工化, 61, 121 (1958)
 - 7) 大谷, *ibid*, 62, 871 (1959)
 - 8) 例えば, J. E. Hendrix and G. L. Drake, Jr., J. Appl. Polym. Sci., 16, 41 (1972), 16, 257 (1972)
 - 9) B.F. Gilliland and B. F. Smith, J. Appl. polym. Sci., 16, 1081 (1972)
 - 10) M. A. Kasem and H. R. Richards, Ind. Eng. Chem. prod. Res. Develop., 11, 114 (1972)
 - 11) 稻垣, 勝浦, 工化, 74, 982 (1971)
 - 12) 稻垣, 川原林, 勝浦, *ibid*, 74, 1411 (1971)
 - 13) 稻垣, 勝浦, *ibid*, 74, 1899 (1971)
 - 14) J. H. Lady, R. E. Adams and I. Kesse., J. Appl. Polym. Sci., 7, 65 (1960)
 - 15) L. H. Anderson, M. Caroley and W. Steedmann, Br. Polym. J., 3, 86 (1971)
 - 16) 大谷, 桜井, 藤井, 奥, 古達, 工化, 65, 759 (1962)
 - 17) H. G. Higgins, J. Polym Sci., 28, 645 (1958)
 - 18) 大谷, 炭素, No. 43, 32 (1965)

第12章 熱分解による無処理および防火処理濾紙の 元素組成の変化*

第1節 緒 言

炭素に対する水素および酸素の原子比によって表示される“atomic H/C vs O/C diagram”、いわゆるKrevelen diagramによる石炭の炭化機構解明の方法がD. W. van Krevelen^{1,2)}によって確立された。この方法は図12・1に示すように脱水、脱CO、脱CO₂、脱メタン、脱水素、水素化分解および酸化等の諸反応過程を直線によってあらわし、炭素骨格の構造変化の予測も可能^{1,2)}で、石炭研究³⁾のみならず、セルロースの熱分解および炭化過程⁴⁾の解析、セルロースによる炭素繊維生成に伴う脱水反応およびセルロース、リグニンおよび木材の炭化過程^{5,6)}の解明にも貢献している。^{2,7,8)}

本章では熱分解によって得られた濾紙およびH₃PO₄・MFAC処理濾紙の焼成物の元素組成の変化を測定、D. Krevelenの方法にならって、各元素の原子比の変化を検討した。また、比較のため酸・MFAC自身の元素組成の変化をも追跡した。

第2節 実 験

2・1 試 料

無処理濾紙焼成物：第9章で述べた方法により調製した。

H₃PO₄・MFAC処理濾紙焼成物：〔H₃PO₄〕／〔M〕＝1.0、〔F〕／〔M〕＝3.0の組成をもつMFAC 13.1%水溶液で処理した濾紙（保持率11.98%）を無処理と同様に調製した。

H₃PO₄・MFAC処理ヒノキスライストベニヤ：〔F〕／〔M〕＝3.0で〔H₃PO₄〕／〔M〕が1.0、2.0および4.0の組成をもつMFACでそれぞれ処理した。MFAC溶液濃度は〔H₃PO₄〕／〔M〕が異っても同一の保持率を与えるように調節した。

H₃PO₄・MFAC固形物：〔H₃PO₄〕／〔M〕＝1.0、〔F〕／〔M〕＝3.0の組成のMFAC水溶液を反応開始後20分でフラスコ中に密栓したまま、メタノール・ドライアイス中に急冷して反応を停止させた後、メタノール・ドライアイスの真空凍結乾燥機（拡散ポンプおよび真空ポンプにより真空度は10⁻³mmHg以下に保つようにした）で乾燥し固形物を得た。MFAC水溶液は処理毎に数多く調製されたが、そのうちat randomに2回を選んで上記の固形物を調製した。HBr・MFAC固形物、HCl・MFAC固形物についても同様に調製した。

酸・MFAC焼成物：上記の酸・MFAC固形物を濾紙焼成物と同様にして調製した。

* 第23回日本木材学会大会、京都（1973）、で講演発表した。

2・2 分析方法

試料は80℃に調整されたアブデルハルデン乾燥器を用い 10^{-3} mm Hgの減圧下で恒量に達するまで真空乾燥したものとし、この状態を基準にして分析結果を表示した。

試料中のC、H、N、P、およびハロゲンは京都大学有機微量元素分析総合研究施設に依頼し、同一試料につき3回の分析をおこないの平均値で示した。測定方法は以下の通りである。

C、H：Preglの方法にもとづく炭水素微量定量法による。

N：Coleman Nitrogen Analyserを用い標準マイクロデュマ法による。

P：酸素フラスコ燃焼法により試料を分解した後、モリブデン青法により比色定量する。

ハロゲン：酸素フラスコ燃焼法に電位差滴定を併用する。

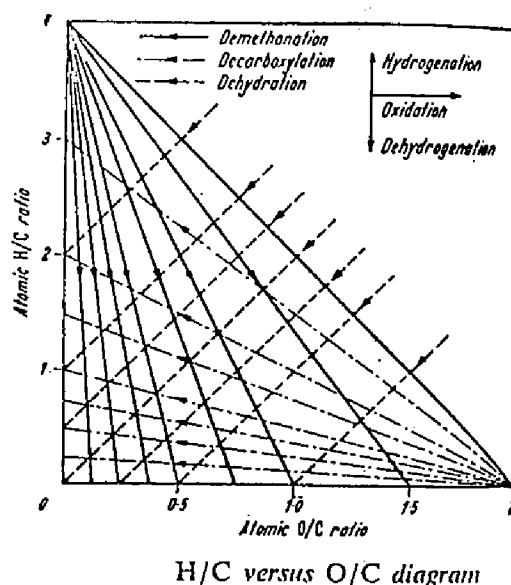


図12.1 H/C 対 O/C diagram²⁾

(D.W. Van Krevelen diagram)

第3節 結果と考察

3・1 無処理濾紙焼成物のH/CおよびO/C

表12・1に無処理濾紙焼成物の元素分析の結果およびそれより得られる分子式、H/CおよびO/Cの原子比を示す。図12・2は元素分析値から得たKrevelen diagramである。

これらによると無処理、無焼成濾紙のH/CおよびO/Cはそれぞれ1.695および0.841で理論値(それぞれ1.667および0.833)には一致する。

無処理濾紙では260～355℃の間でHおよびOの逸出量がほぼ2:1の比となり、この温度範囲における熱分解の主反応としては少なくとも脱水反応を考えねばならないことを示している。しかしながら、Oの逸出量がHのそれに比較してわずかに多いことから、脱COあるいは脱CO₂と水素に比較して酸素を多く含む化合物が、酸素に比較して水素を多く含む化合物、たとえばCH₄

表 12-1 セルロースおよびその焼成物の元素組成

熱分解 温度℃	元素の重量百分率%			セルロースおよびその 熱分解残渣の実験式	原 子 比		
	C	H	O		H/C	O/C	C/H
RT*	44.18	6.31	49.51	$C_6H_{10.17}O_{5.05}$	1.695	0.841	0.590
260	44.81	6.30	50.10	$C_6H_{10.03}O_{5.04}$	1.672	0.839	0.598
265	45.29	6.28	48.43	$C_6H_{9.89}O_{4.82}$	1.649	0.803	0.604
276	45.92	6.12	47.96	$C_6H_{9.51}O_{4.71}$	1.585	0.784	0.631
280	46.68	5.68	47.64	$C_6H_{8.68}O_{4.60}$	1.447	0.766	0.691
285	48.77	5.97	45.76	$C_6H_{8.74}O_{4.22}$	1.456	0.704	0.687
305	49.10	5.94	44.96	$C_6H_{8.63}O_{4.12}$	1.439	0.687	0.695
330	57.85	5.05	37.10	$C_6H_{6.23}O_{2.89}$	1.038	0.481	0.963
333	62.50	4.59	32.81	$C_6H_{5.24}O_{2.36}$	0.873	0.394	1.146
335	66.57	4.25	29.18	$C_6H_{4.55}O_{1.97}$	0.759	0.329	1.317
396	75.30	3.69	21.01	$C_6H_{3.50}O_{1.26}$	0.583	0.209	1.716
403	76.99	3.55	19.46	$C_6H_{3.29}O_{1.14}$	0.548	0.190	1.824
455	79.57	3.29	17.14	$C_6H_{2.95}O_{0.97}$	0.492	0.162	2.034
500	83.99	2.71	13.30	$C_6H_{2.30}O_{0.71}$	0.384	0.119	2.606

* RT : 室温

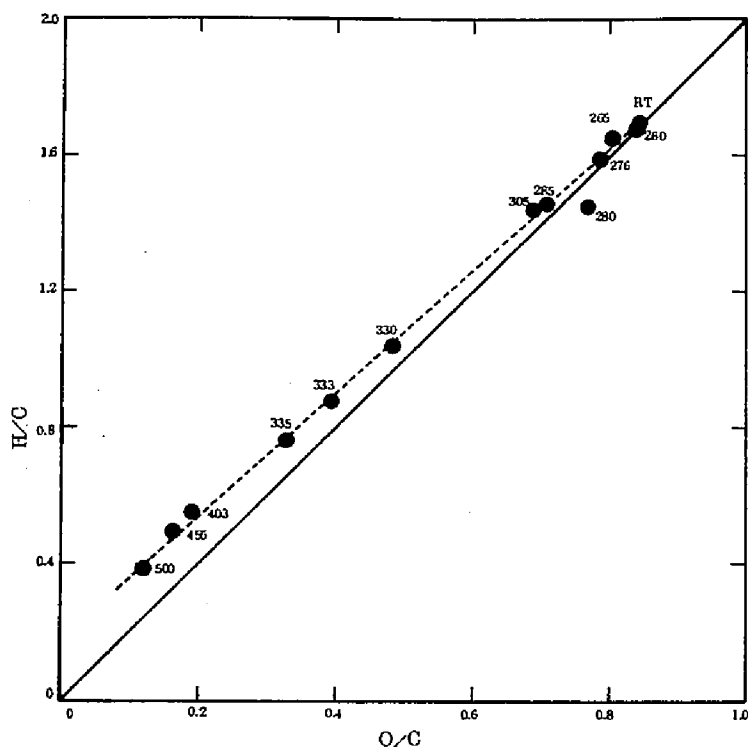


図 12・2、無処理濾紙および焼成物の Krevelen diagram

HCHO、CH₃、CHO、などに比べて多く揮発することが考えられる。なお、このほかにも種々の反応が考えられる。すなわち、C₆(H₂O)₅ よりも多い割合で H と O を含む化合物例えばホルムアルデヒド CH₂O の揮発があると脱水と同方向への組成の移行がみられ、逆に H と O の少ない化合物例えばフルフラール C₅H₄O₃ の揮発によって脱水とは反対の方向に組成が移行し、また、レボグルコサン C₆H₁₀O₅ の発生によっては組成の変動が生じない。

本分析と GC 分析の熱分解条件は異なるが、GC の結果では水の生成と同時に CO および CO₂ が CH₄ や H₂ よりも多く生じており、このことは上記の結果とある程度一致する。しかし、GC によって分析し得なかったタール成分にはたとえばレボグルコサンなどが多いと考えられており、これらの成分については、本分析においても論及する手がかりがない。

3・2 H₃PO₄・MFAC 処理濾紙焼成物の H/C および O/C

H₃PO₄・MFAC で処理された濾紙およびその焼成物についての同様の分析結果を表 12・2 および図 12・3 に示す。

表 12・2 H₃PO₄・MFAC 処理セルロースおよびその焼成物の元素組成

熱分解 温度℃	元素の重量百分率 %			処理セルロースおよび 熱分解残渣の実験式	原 子 比		
	C	H	O		H/C	O/C	C/H
RT	43.50	6.48	50.02	C ₆ H ₁₀ .628O ₅ .179	1.771	0.863	0.565
200	43.98	6.41	49.61	C ₆ H ₁₀ .399O ₅ .081	1.733	0.847	0.577
240	45.54	6.48	47.98	C ₆ H ₁₀ .152O ₄ .745	1.692	0.791	0.591
270	49.28	5.99	44.73	C ₆ H ₈ .673O ₄ .089	1.446	0.681	0.692
280	55.63	5.42	38.95	C ₆ H ₆ .951O ₃ .153	1.158	0.525	0.863
284	65.61	4.49	29.90	C ₆ H ₄ .883O ₂ .053	0.814	0.342	1.229
300	70.57	3.92	25.51	C ₆ H ₃ .963O ₁ .628	0.611	0.271	1.514
320	71.35	3.76	24.89	C ₆ H ₃ .764O ₁ .571	0.627	0.262	1.596
450	80.53	2.74	16.73	C ₆ H ₂ .427O ₀ .936	0.405	0.156	2.471
510	81.86	3.12	15.02	C ₆ H ₁ .890O ₀ .828	0.315	0.138	2.207
610	88.90	0.84	10.26	C ₆ H ₀ .672O ₀ .522	0.112	0.087	8.897
855	87.96	0.85	11.19	C ₆ H ₀ .690O ₀ .570	0.115	0.095	8.668

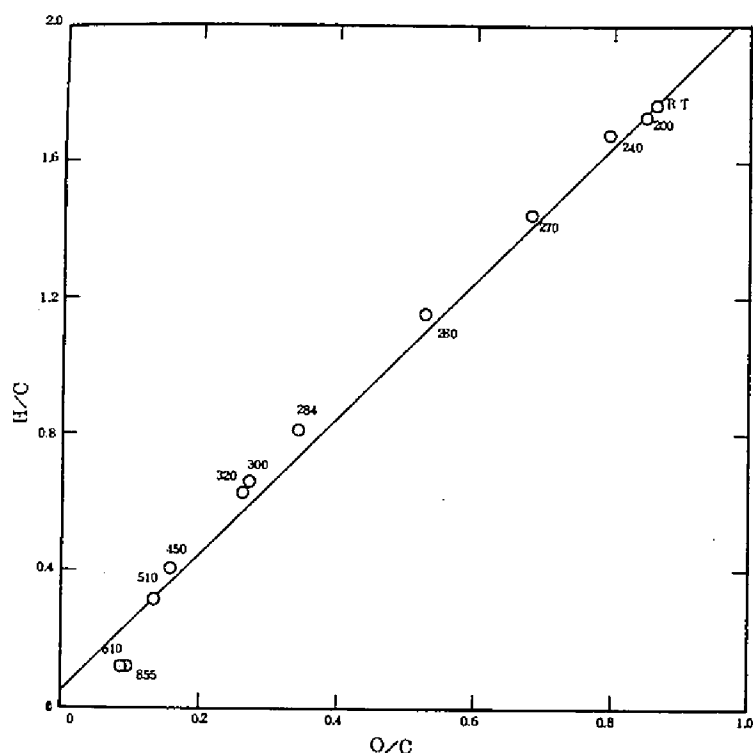


図 12・3、 H_3PO_4 ・MFAC 処理濾紙および焼成物の Krevelen diagram

H_3PO_4 ・MFAC 処理濾紙の H/C の原子比は無処理のそれに比較して約 6% 高く、MFAC の保持率を考慮して算出される 2~3% の増に比較してかなり大きい差であるが、どのような原因によるものかは不明である。

焼成物では 240℃ 近傍より H および O の脱離が認められ、270~320℃ の温度域においてそれらの逸出が顕著となる。 H/C に対する O/C の比は無処理の場合に比べて脱水線に近く、熱分解の主反応が脱水反応であることを意味しており、GC の分析結果がこの温度域において著しい水の生成を示し、また、CO の逸出が少ないことと符合する。

510~855℃ における脱水線からの下方へのずれは新しく脱水素、脱メタンなどの反応のあったことを示す。GC の結果では、たしかに水素およびメタンの発生量は増加しているが、この元素分析の結果との量的な比較はできないので、これらのほかになお O よりも H を多く放出する反応が進んでいないとはいえない。

3・3 H₃PO₄・MFAC、同処理試料およびその焼成物の窒素およびリンについて

3・3・1 H₃PO₄・MFAC固形物の元素組成

(H₃PO₄) / (M) = 1.0の組成をもつMFACの元素組成はトリアジン環1個に対してPの1個が結合すると仮定した第3章(11)式より計算してC₅H₁₁N₆PO₅で示される。

表12・3にMFAC固形物2種についてその元素の重量百分率と原子比を示す。表中のPを基準とする原子比は、上記計算による組成式にほぼ一致する。

表12・3 H₃PO₄・MFACの元素組成((H₃PO₄) / (M) = 1.0
(F) / (M) = 1.0)

(A)

元 素 X	Xの重量百分率%	X組成比	X/P
H	4.3 1	4.2 6 7	1 1.9 8 6
C	2 3.5 0	1.9 5 7	5.4 9 7
N	2 9.8 8	2.1 3 3	5.9 9 2
P	1 1.0 1	0.3 5 6	1.0 0 0
O	3 1.3 0	1.9 5 6	5.4 9 4

(B)

H	4.3 3	4.2 8 7	1 2.0 7 6
C	2 3.4 7	1.9 5 4	5.5 0 4
N	2 9.8 6	2.1 3 1	6.0 0 3
P	1 0.9 8	0.3 5 5	1.0 0 0
O	3 1.3 6	1.9 6 0	5.5 2 1

3・3・2 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理濾紙およびヒノキスライストベニヤ中の窒素およびリン

3・2においてC、H、Oを定量した処理濾紙においてNおよびPの含有率はそれぞれ3.84%および1.38%であった。この結果からN/P比を求めると6.09となり固形物の場合とは一致する。

また、Nを基準として上記計算によって得た化学式より保持率を求めると12.16%、Pを基準としたときのそれは12.04%となり、重量法によって求めた11.98%との間に大きな差はなかった。

次いで、 $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}]$ が1.0、2.0および4.0の組成をもつMFACでそれぞれ処理したヒノキスライストベニヤのNおよびPの含有率と原子比を表12・4に示す。

表によれば、 $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}]$ が1.0および2.0の場合ヒノキスライストベニヤ中に保持されているMFACはトリアジン環1個あたりに換算してPをそれぞれ1.026および1.932の割合で含んでおり、これらの比は処理液溶液の $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}]$ と近似している。

また、 $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{M}] = 4.0$ の組成をもつMFACで処理されたヒノキスライストベニヤに保持されているNのPに対する比の1.700から計算して、トリアジン環1個に対して約3.5個のPという割合となり、処理溶液中のMFACのPの割合よりやや低く、リン酸の一部が欠けることを示している。

3・3・3 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理濾紙焼成物および $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 固形物の焼成物中における窒素およびリン

保持率11.98%の $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理濾紙焼成物中のNおよびPの百分率、同じく未焼成濾紙を基準としたNおよびPの百分率およびその原子比を表12・5に示す。

表によれば、それぞれの焼成物中のPの含有率は焼成温度の上昇にともなって増加するが、これを未焼成濾紙に対する百分率に換算すると、逆に、緩慢に減少していることがわかる。これについては本節の後半で考察する。

Nの逸出もまた低温ではPと同様に緩慢であるが、焼成温度が320℃をこえると、Pに比べてかなり顕著となる。この過程は表中N/Pの値に注目すると一層明確となる。すなわち、熱分解温度320℃まではN/Pは6.07～6.44の範囲にあり、濾紙中の $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ はその元素組成を維持しているようであるが、320℃をこえるとその比は4.79以下となる。一方、L. H. Anderson^{10,11)}やJ. H. Lady¹²⁾によればメラミン樹脂は300℃の近傍で破壊される。上記の結果はこの破壊と関係があるように思われる。前章までの実験結果では約700℃に至るまで NH_3 の生成は確認できなかった。しかし、そのことだけにとづいてNの逸出を云々することはできず、本実験においてある程度的高温ではNの逸出が明らかに認められることになった。この逸出は、上記の結果より NH_3 以外の形をとると考えなければならない。

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 固形物の345℃および500℃における焼成物の元素組成を表12・6に

表 12・4 H_3PO_4 ・MFAC処理ヒノキスライストベッドニヤのNおよびPの保持率と組成比

$(H_3PO_4) / (M)$	処理液 濃度%	MFAC保持率 %		元素保持率 %		元素組成比		N/P	P/N
		A*	B*	N	P	N	P		
1.0	7.0	9.14	9.25*** (9.45)	2.92	1.10	0.210	0.036	5.833	0.171
2.0	8.5	8.93	8.88 (8.52)	2.05	1.45	0.146	0.047	3.106	0.322
4.0	6.5	10.59	11.12 (11.26)	1.90	2.48	0.136	0.080	1.700	0.588

A* : 処理前後の絶乾重量によって求めた保持率

B** : 元素分析の結果から得られた組成式 $C_{5.5}H_{12.0}N_{6.0}P_{1.0}O_{5.5}$ よりNを基準として求めた保持率

B*** : 括弧内の数値はPを基準として求めた。

表12・5 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理濾紙中のNおよびPの百分率、
未焼成濾紙を基準としたNおよびPの百分率およびその原子比

熱分解 温度℃	残渣率%	残渣中のNおよびP%		処理濾紙に対するNおよびPの百分率*		処理濾紙100gのNおよびPのモル数*		N/P
		N	P	N	P	N	P	
R _T **	100.00	3.84	1.38	3.84	1.38	0.274	0.045	6.089
160	100.00	3.85	1.40	3.85	1.40	0.275	0.045	6.111
200	97.20	3.93	1.42	3.82	1.38	0.273	0.045	6.067
240	97.15	3.78	1.43	3.68	1.39	0.263	0.045	5.844
270	97.05	3.92	1.38	3.80	1.34	0.271	0.043	6.302
280	77.83	4.85	1.68	3.77	1.31	0.269	0.042	6.359
284	69.52	5.41	1.86	3.76	1.29	0.268	0.042	6.435
300	69.05	5.46	1.88	3.77	1.30	0.269	0.042	6.408
320	62.26	6.03	2.08	3.75	1.30	0.268	0.042	6.384
450	58.30	4.11	2.10	2.40	1.23	0.171	0.040	4.305
510	55.20	5.00	2.31	2.76	1.28	0.197	0.041	4.785
610	53.80	4.98	2.34	2.68	1.26	0.191	0.041	4.699
855	39.80	4.43	2.56	1.77	1.02	0.126	0.033	3.830

* : 熱分解前の処理セルローズに対する値

** : 室温

示す。この結果によれば、未焼成固形物の N/P が5.992（表12・3）であるのに対し、345℃の焼成物の N/P は2.498となり、500℃ではさらに1.936に低下し、焼成温度の上昇によって縮合物からの N の逸出が P のそれに比較して著しく、濾紙に保持された $H_3PO_4 \cdot MFAC$ と同様の傾向を示す。

表12・6 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 焼成物の元素組成（ $[H_3PO_4] / [M] = 1.0$ ）

元 素 X	Xの重量百分率%	X組成比	X/P
熱分解温度：345℃			
H	2.32	2.297	2.956
C	20.83	1.734	2.232
N	27.20	1.941	2.498
P	24.06	0.777	1.000
O	22.59	1.412	1.817
熱分解温度：500℃			
H	1.59	1.574	1.689
C	21.62	1.800	1.931
N	25.27	1.804	1.936
P	28.86	0.932	1.000
O	22.66	1.416	1.519

リン酸系防火剤一般についてLyons¹⁶⁾は、加熱によりリン酸への解離がまずおこり、ついで脱水縮合によってポリリン酸となることをリン酸が揮発しない理由としている。

ところで、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ の345℃および500℃の焼成物の O/P をみるとそれぞれ1.817および1.519となり、最も縮合の進んだポリリン酸とみなされる五酸化リン P_2O_5 における $O/P=2.500$ に比べて著しく酸素量が少ない。したがって P は O 以外に新たに焼成によって N とも結合する¹³⁾とか C とも結合する¹³⁾などの可能性が考えられる。

3・3・4 $HBr \cdot MFAC$ および $HCl \cdot MFAC$ の焼成物の元素組成

$[HBr] / [M] = 1.0$ または $[HCl] / [M] = 1.0$ の組成をもつ $MFAC$ 固形物の430℃における焼成物の元素組成を表12・7に示す。第3章の(12)式より本固形物の化学式は

C₅H₉N₆BrOまたはC₅H₉N₆ClOとなり、これに対して、430℃の原子比はC^{17.9}H^{11.4}N^{16.3}Br^{1.00}O^{0.16}あるいはC^{37.8}H^{22.9}N^{32.9}Cl^{1.00}O^{1.01}となる。焼成物の原子比においてH/NはHBr・MFAC、HCl・MFAC互いにほとんど等しく、C/HとC/NはHCl・MFACにおいてわずかに高い。C、H、Nのうちでは焼成による原子比の低下はHにおいて最も大きく、Cにおいて最も小さい。また、C、H、Nに対するハロゲンの原子比はClにおいてBrの1/2にとどまる。この結果は、第5章に示した防火効果においてHCl・MFACがHBr・MFACの1/2～1/3であったこと、およびClの燃焼抑止性能は一般にBrのそれの¹⁴⁾1/2であることと定性的に符合する。この性能の差としてC. J. Hilado¹⁵⁾は原子量の差をあげているが、残留酸素がHCl・MFACにおいて多いことも関係するかも知れない。

第4 摘 要

H₃PO₄・MFAC、HBr・MFACおよびHCl・MFACについて、それぞれを単独に固形物とした試料および、それぞれによって処理した濾紙を焼成し、焼成物の元素組成を測定、検討して次に要約される結果を得た。

1. 無処理濾紙の場合、焼成温度260～500℃でのHおよびOの逸出割合から少なくとも脱水反応を考えなければならない結果を得たが、Oの逸出がHのそれに比較してわずかに多く、第10章のGCの結果においてCO、CO₂の発生が認められたことに対応する。

2. H₃PO₄・MFACで処理された濾紙では、H/Cに対するO/Cの変化は無処理の場合に比べて2:1に近く、この結果は第10章のGCの分析結果と考え合せるとCO発生量の低下、脱水反応の促進を表わすものであらうと判断された。

3. [H₃PO₄]/[M] = 1.0のMFACで処理された濾紙および[H₃PO₄]/[M] = 1.0～2.0のMFACで処理されたヒノキスライズベニヤのN/Pは処理溶液のそれとは一致した。また、[H₃PO₄]/[M] = 1.0の場合、処理された濾紙およびヒノキスライズベニヤのN/Pは、MFAC固形物のそれとも一致した。

4. H₃PO₄・MFAC処理濾紙は焼成により、低温域ではNおよびPを緩慢に逸出するが、320℃をこえるとNの逸出が増した。MFAC固形物においても同様の傾向が認められた。ただし、このNはNH₃以外の形で発生すると考えられる。

5. H₃PO₄・MFAC固形物の345℃および500℃における焼成物のO/PはP₂O₅のそれより低く、焼成により、PはO以外にNやCとも結合する可能性が示唆された。

6. HBr・MFACおよびHCl・MFAC固形物の430℃における焼成物のC、H、およびNに対するハロゲンの原子比はClにおいてBrのは1/2であり、この残留量の相異はHCl・MFACの防火効果の弱いことをある程度説明するものと考えられる。

表12・7 HBr・MFACおよびHCl・MFAC焼成物の元素組成

元 素 X	Xの重量百分率%	Xの組成比	3 (X/C)	X/BrまたはCl	3 (X/N)	6 (X/N)
HBr・MFAC、[HBr]/[M]=1.0、熱分解温度：430℃						
H	2.14	2.123	1.914	11.414	2.100	4.200
C	39.96	3.327	3.000	17.887	3.288	6.576
N	42.51	3.035	2.736	16.317	3.000	6.000
Br	14.87	0.186	0.056	1.000	0.184	0.368
D	0.52	0.033	0.010	0.161	0.033	0.066
HCl・MFAC、[HCl]/[M]=1.0、熱分解温度：430℃						
H	2.33	2.312	1.819	22.891	2.088	4.176
C	45.80	3.813	3.000	37.752	3.444	6.888
N	46.53	3.322	2.614	32.891	3.000	6.000
Cl	3.57	0.101	0.078	1.000	0.091	0.182
O	1.77	0.111	0.118	1.099	0.099	0.198

文 献

- 1) D. W. van Krevelen, Fuel, 29 , 269 (1950)
- 2) D. W. van Krevelen, Coal, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1961, pp. 113-126
- 3) 例えば, C. Kröger, Brennstoff-chem., , 11/12 182 (1956), H. N. M. Dormas, F. J. Huntjens and D. W. van Krevelen, Fuel, 36 , 34 (1957), D. J. W. Kreulen and F. G. Kreulen-van Selms, Brennstoff-chem., 37 , 14 (1956), 中房, 横河, 工 化 55 , 35 (1952), 56 , 34 (1953)
- 4) M. M. Tang and R. Bacon, Carbon, 2 , 211 (1964)
- 5) 中西, 進藤, 工 化 , 74 , 96 (1971)
- 6) A. Shindo, Y. Nakanishi and I. Soma, Appl. Polym. Symposia No. 9, 271 (1969)
- 7) J. P. Schuhmacher, F. J. Huntjens and D. W. van Krevelen, 39, 223 (1960)
- 8) D. W. van Krevelen, Compt rend 3e congr. strat. goel, carbonifere, Heerlen
- 9) S. L. Madorsky, V. E. Hert and S. Straus, J. Res. Nat'l, Bur. Stds, 56 , 343 (1956), 60 , 343 (1958)
- 10) I. H. Anderson, M. Cawley and W. Steedman, Br. Polym. J., , 24 (1969)
- 11) I. H. Anderson, M. Cawley and W. Steedman, Br. Polym. J., 1 ., 86 (1971)
- 12) J. H. Lady, R. E. Adams and I. Kesse, J. Appl. Polym. Sci., 3 ., 65 (1960)
- 13) M. Sander and E. Steiniger, Reviews in Macromolecular Chemistry vol. 2 ed. G. B. Butler and K. F. O'Driscoll, Marcel Dekker, New York, 1967, pp 2, 18, 92-168
- 14) J. W. Lyons, The Chemistry and Uses of Fire Retardants, Wiley-Interscience, New York, 1970, p. 14
- 15) C. J. Hilado, Flammability Handbook for Plastics, Technomic Publishing Co. Inc., Westport, 1969, p. 83.
- 16) J. W. Lyons, 文献 14 の p. 29-74.

第13章 防火処理木材および合板の機械的強度、吸湿性、 吸水性および寸法安定性*

第1節 緒 言

防火処理された木材や木質材料の利用面を考えると、本来の防火性能はもとより、その機械的強度および寸法安定性などが、無処理材に比較して低下するか否かを明らかにすることはきわめて重要である。この点に関し既述の研究は必ずしも多くはないがおよそ以下に述べるような知見が得られている。すなわち、H. B. Luther¹⁾、H. W. Angell²⁾、W. J. Krefeld³⁾、S. H. Graf⁴⁾、E. G. King⁵⁾、R. D. Graham⁶⁾、および A. P. Jessome⁷⁾ は水溶性無機塩で処理された木材および合板の強度は無処理のそれに比べて低いことを報告している。H. W. Eickner⁸⁾ によれば、無機塩で処理された木材では弾性係数において5~8%、破壊係数において10~17%、衝撃曲げ抵抗において32%の低下があり、また C. C. Gerhards⁹⁾ は弾性係数および破壊係数において大約20%、衝撃曲げ抵抗において40%の低下があると述べている。D. H. Percival¹⁰⁾ によれば、これらの機械的性質は人工乾燥によりさらに10%程度の低下がある。また、Jessome⁷⁾ は複合無機塩によって数種の木材および合板を処理し、防火剤および樹種により若干の相異はあるが、合板の弾性係数および破壊係数の低下は素材に比較して著しいと報告している。これに対し、D. Coun-tryman¹¹⁾ は $ZnCl_2$ のような強酸型防火剤を除くほとんどの防火剤処理では曲げ強度の低下はきわめて少ないとしている。また、米国の Nat. Lumber Manufacturers Assn.¹²⁾ は衝撃曲げ抵抗を除いて、無機系防火剤処理による強度低下はきわめて小さく、構造設計上無視出来るものであるとしている。さらに、I. S. Goldstein¹³⁾ は無機塩処理では強度低下があるが、ジシアジアミドとリン酸による処理で強度の向上のあることを報告している。また、AWPA は、無機塩を防火剤として利用する場合、複合型無機塩は材質劣化作用が小さく、防火性能も単一塩を凌駕するとして複合型無機塩の利用を提案している。^{14, 15)}

Jessome⁷⁾ によれば、木材に対する有機リン系防火剤の使用例は少ないが一般に処理による材質の低下は比較的少ない。

木材は本来吸湿性で外囲条件によって含水率は変動する。R. E. Gardner¹⁶⁾ および T. S. McKnight¹⁷⁾ によれば、単独の無機防火剤で処理された木材は吸湿性を増し、強度低下や接着性および塗装性の低下をもたらすとしており、無機塩の単独使用を避け、いくつかの塩を配合した、いわゆる複合無機塩の使用を推奨している。R. H. Bescher¹⁸⁾ および Eickner⁸⁾ は、無機系防火剤で処理された木材の平衡含水率は関係湿度85%以上の条件の下で高くなり塗装障害や金属腐蝕を招くと述べている。また、Goldstein¹³⁾ は、 $NH_4H_2PO_4$ 、 $ZnCl_2$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ およびジシアジアミドとリン酸の混合物でそれぞれ処理された木材の吸湿性と寸法安定性について検討し、

* 石原茂久、満久崇磨、第21回日本木材学会大会、名古屋(1970)にて講演発表した。

ZnCl₂ 処理、(NH₄)₂SO₄ 処理および無処理の吸湿率と吸湿に伴う寸法変化は、NH₄H₂PO₄ 処理およびジシアンジアミド・リン酸混合物処理に比べて著しく大きいと報告している。さらに W. E. St. Clair¹⁹⁾ は、種々の防火剤で処理された木材を関係湿度 85% (38°C) の下に 7 日間静置したときの平衡含水率を測定し、無処理で 16.8%、NH₄H₂PO₄ 処理で 28.9%、(NH₄)₂SO₄ 処理で 38.6%、in situ polymerization した木材で 15.5% となり、無機塩による処理によって木材の平衡含水率が増加することを報告している。

一方、MF 縮合物のセルロース繊維の防蟻効果に関連する作用は繊維中における MF 樹脂の重合によるものか架橋の生成によるものか多くの議論がなされてきたが、最近の研究によれば、MF 樹脂の場合、重合反応と架橋生成の相乗作用によりセルロース繊維の改質がなされ、とくに耐久性と耐摩耗性には重合反応が、また強度の向上には架橋の生成が寄与していることが明らかにされた。G. L. Landells²⁴⁾、L. Meunier²⁵⁾、T. F. Cooke²⁶⁾、D. D. Gagliardi^{27,28)}らおよび W. G. Cameron²⁹⁾らによれば MF 初期重合物処理においては架橋の生成や MF 樹脂の充填効果のほかに水酸基の除去による吸湿性の低下とそれにとまう寸法安定化が期待できる。

本章では、酸・MFAC を相互に、また現在重用されている代表的な単一あるいは複合の無機塩と比較するためスギ挽板とラワン合板を処理し規格に準じて性能試験をおこなった。

第 2 節 実 験

2・1 防火処理

供試材料 (長さ 35 cm、幅 2.5 cm)、防火剤の種類、調製および処理方法は第 6 章と同一である。第 6 章の処理によって得た 15 枚を 1 組とする試片のうち 7 枚を本章の材質試験に供した。

2・2 試験方法

以下に示す材質試験をおこなった。試片は試験に先立って、20°C、関係湿度 65% の恒温恒湿室に 6 ヶ月間静置し、調湿をおこなったものを用いた。

2・2・1 曲げ強度

試片の形状は長さ 30 cm、幅 5 cm、厚さ 0.4～0.5 cm であった。

試験方法は ASTM D 805-52 に準じ、TOM-500X にロードセルコンプレッション 50 kg および 250 kg を使用して、スパン 20.0 cm、ヘッドスピード 10 mm/min で、次式により曲げ強度を算出した。試験箇所は 8～10 箇所、結果はその平均値で示した。

$$\sigma_b = \frac{3}{2} \cdot \frac{P\ell}{bh^2}$$

ただし、 ℓ はスパン、 P は破壊荷重、 b は試験片の幅、 h は試片の厚さである。

2・2・2 吸湿、吸水による重量変化および寸法変化

上述処理材より長さ 5.0 cm、幅 5.0 cm の試片を作成し、減圧下 (0.01 Torr 以下)、85°C の真空乾燥器に入れて乾燥し、その重量が恒量に達したときを全乾とした。この全乾試片を 20°C、関係湿度 65 % の恒温恒湿室に移して 6 ヶ月静置したものを気乾とし、全乾時との重量差および寸法差を測定し、全乾時の値に対する百分率で吸湿率および膨張率を求めた。なお合板の長さは表板の繊維方向とした。

ついで、試片を $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の純水中に水深 5 cm の場所に水平にして 24 時間静置した後これを取り出し、10 分間垂直に静置して過剰な水の流去をはかり、さらに表面に付着する水は紙タオルで拭き取り、全乾時との重量差および寸法差を測定し、全乾時に対する百分率で吸水率および膨張率とした。測定結果は試験箇數 10 箇の平均値で示した。

2・2・3 比 重

2・2・2 に述べた気乾時の試片で測定した。

第 3 節 結果 と 考 察

3・1 曲 げ 強 度

3・1・1 無機防火剤と酸・MFAC との比較

表 13・1 および 2 に防火処理されたスギ挽板およびラワン合板の曲げ強度を示した。処理試片の曲げ強度は無処理試片に比べて上昇しているものもあり、低下しているものもあるが、一方、試片の含水率もまた処理の影響を受けている。したがって、試片の強度には処理の効果とともに含水率変動の影響も含まれていることになる。ところで、処理試片の強度に対する影響はなお不明であるので、その影響が無処理試片のそれとほぼ同一であると仮定して図 13・1 にスギ挽板について表 13・1 の含水率と曲げ強度をプロットとした。図中の斜線は無処理材の強度と含水率の間に期待される³⁰⁾ 関係を示している。合板については、無処理のものについても強度と含水率との関係はまだ明らかでないので、一応、素材と同様とみなして図 13・2 を作成した。

また、表 13・1 および 2 の試片の防火剤保持率は防火効果のあらわれる範囲内で出来るだけ近似するようにしたが、その結果、無機塩の保持率はやゝ高くなったので、これを同一保持率で比較するために図 13・3～9 に曲げ強度と保持率の関係を示した。これによると、多くの場合、保持率 5～10 % の間で曲げ強度はほとんど変化しない。

これらの結果によると、単一無機塩による処理試片の曲げ強度および比強度は無処理のそれに比較して低い値を示すのに対し、複合型無機塩処理試片では無処理のそれと同等またはやゝ高い値を示す。また、単一無機塩に比較して複合型無機塩処理の曲げ強度低下に及ぼす影響は小さい。同様のことは図 13・1 のスギの挽板および図 13・2 のラワン合板のほとんどについて含水率を考慮した

表13・1 無処理および防火処理スギ(吉野杉)挽板(厚さ4.5mm)の材質試験の結果

処理 番号	処 理 組 成	薬 劑 保 持 率 %	比 重	曲 げ 強 度 (比強 度) kg/cm ²	吸 湿 性			吸 水 性		
					吸 湿 率 %	膨 張 率 %	性 %	吸 水 率 %	膨 張 率 %	性 %
					接線方向	繊維方向	半径方向	接線方向	繊維方向	半径方向
1	無 処 理	—	0.32	22353 (69853)	15.95	2.92	0.23	11.909	6.06	0.45
3	[H ₃ PO ₄]/[M]=2.0	91.3	0.35	29159 (83311)	7.44	0.89	0.03	9.485	2.56	0.10
4	[H ₃ PO ₄]/[M]=3.0	77.0	0.38	26801 (70529)	7.36	0.91	0.10	8.013	2.50	0.10
5	[H ₃ PO ₄]:[M]:[MEA] [*] 1 : 1 : 2	11.72	0.42	33708 (80257)	8.55	0.67	0.15	7.596	1.55	0.30
6	[H ₃ PO ₄]:[M]:[MEA] 2 : 1 : 4	11.76	0.43	37586 (87409)	8.39	0.73	0.18	7.797	1.91	0.28
7	[HBr]/[M]=1.0	8.40	0.33	16714 (50648)	6.66	0.92	0.08	6.947	3.12	0.10
8	[H ₂ SO ₄]/[M]=2.0	6.03	0.34	10056 (29576)	9.17	1.10	0.18	7.292	1.71	0.18
9	[H ₃ BO ₃]:[M]:[LiOH] 1 : 1 : 0.5	11.80	0.37	36747 (99316)	6.93	0.91	0.03	6.754	3.01	0.10
10	[H ₃ BO ₃]:[M]:[LiOH] 1 : 1 : 1	12.14	0.37	37505 (98697)	8.50	0.77	0.05	7.245	1.44	0.25
11	[H ₃ BO ₃]:[M]:[NaOH] 1 : 1 : 0.5	8.00	0.37	29021 (78435)	6.85	0.66	0.10	7.649	1.97	0.10
12	(NH ₄) ₂ HPO ₄	9.45	0.38	22041 (58003)	11.07	2.37	0.35	10.991	4.44	0.53
13	NH ₄ Br	10.10	0.35	16898 (48280)	13.72	2.56	0.23	10.177	4.39	0.43
14	Na ₂ B ₄ O ₇ /H ₃ BO ₃	10.65	0.34	22745 (66897)	14.22	2.26	0.23	10.083	4.89	0.38

* Monoethanolamine(HOCH₂CH₂NH₂)を略記した

表13・2 無処理および防火処理ワラン合板(厚さ4.0mm)の材質試験の結果

処理 番号	処 理 組 成	薬 劑 保 持 率 %	比 重	曲 げ 強 度 (比 強 度) kg/cm ²	吸 湿 性			吸 水 性				
					吸 湿 率 %	膨 張 率 %	平 行 方 向	直 角 方 向	吸 水 率 %	膨 張 率 %	平 行 方 向	直 角 方 向
1	無 処 理	—	0.61	23724 (38892)	1062	284	0.53	0.44	10864	6.81	1.00	0.87
2	[H ₃ PO ₄]/[M]=1.0	6.70	0.63	29902 (47464)	856	1.21	0.05	0.03	3533	3.51	0.18	0.23
3	[H ₃ PO ₄]/[M]=2.0	6.27	0.62	26081 (42066)	810	1.10	0.08	0.08	4014	3.48	0.20	0.18
4	[H ₃ PO ₄]/[M]=3.0	7.53	0.62	22959 (37031)	698	1.28	0.05	0.03	4576	2.82	0.18	0.13
5	[H ₃ PO ₄] ₁ : [M] ₁ : [MEA] ₂	6.32	0.66	26934 (44889)	886	1.08	0.05	0.05	4250	4.33	0.38	0.30
6	[H ₃ PO ₄] ₂ : [M] ₁ : [MEA] ₄	6.41	0.65	30755 (47315)	790	0.89	0.05	0.03	4087	5.21	0.20	0.25
7	[HBr]/[M]=1.0	6.62	0.63	21154 (33578)	856	0.90	0.05	0.08	3922	3.21	0.18	0.10
8	[H ₂ SO ₄]/[M]=2.0	6.60	0.63	10102 (16035)	681	0.95	0.03	0.08	4214	1.34	0.10	0.10
9	[H ₃ BO ₃] ₁ : [M] ₁ : [LiOH] _{0.5}	6.15	0.62	32495 (57473)	855	2.21	0.03	0.03	4406	4.45	0.28	0.25
10	[H ₃ BO ₃] ₁ : [M] ₁ : [LiOH] ₁	6.46	0.65	33497 (51534)	864	1.26	0.08	0.03	4225	3.89	0.38	0.23
11	[H ₃ BO ₃] ₁ : [M] ₁ : [NaOH] _{0.5}	6.42	0.61	31922 (52331)	893	1.60	0.10	0.05	5099	4.34	0.25	0.28
12	(NH ₄) ₂ HPO ₄	9.45	0.61	20480 (33574)	1217	2.82	0.20	0.23	9032	5.64	0.65	0.43
13	NH ₄ Br	12.70	0.64	18675 (29180)	1093	2.85	0.28	0.28	7266	4.80	0.50	0.43
14	Na ₂ B ₄ O ₇ /H ₃ BO ₃	7.85	0.63	28984 (46006)	921	2.32	0.30	0.18	6455	5.60	0.60	0.55
15	バ イ レ ソ ー ト	10.40	0.63	25577 (40598)	923	2.43	0.33	0.20	8584	6.38	0.63	0.43
16	ミ ナ リ ス	10.16	0.62	25118 (40513)	900	2.24	0.25	0.25	6690	6.34	0.58	0.53

* 表面繊維に対する方向を示す

** MEAはMonoethanolamine (HOCH₂CH₂NH₂)の略号である

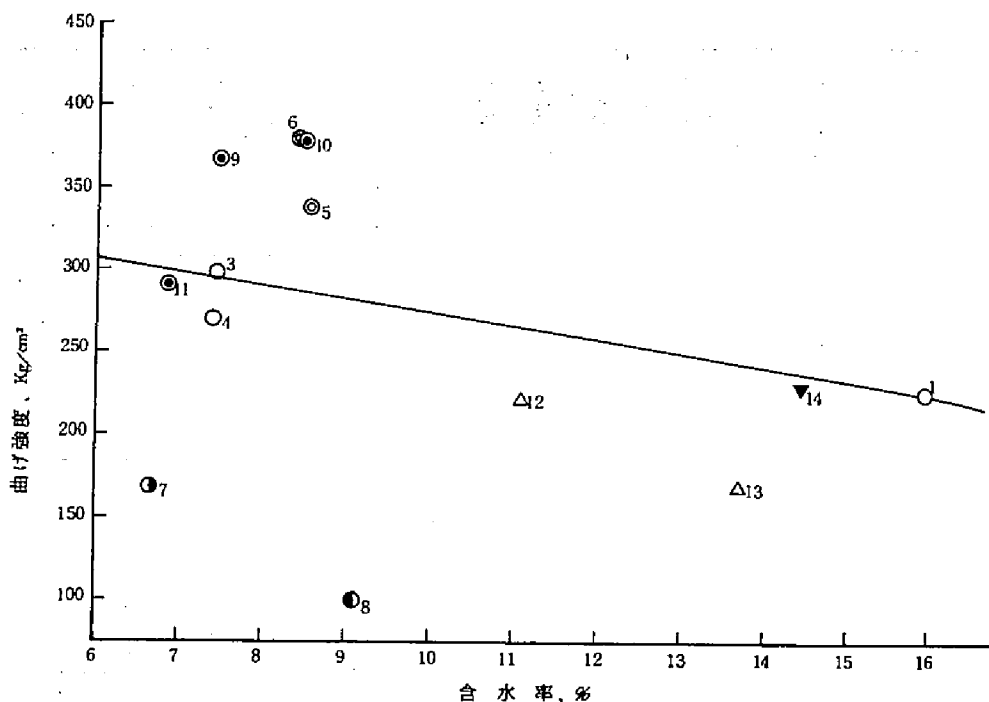


図 13・1、防火処理されたスギ挽板の曲げ強度と含水率の関係

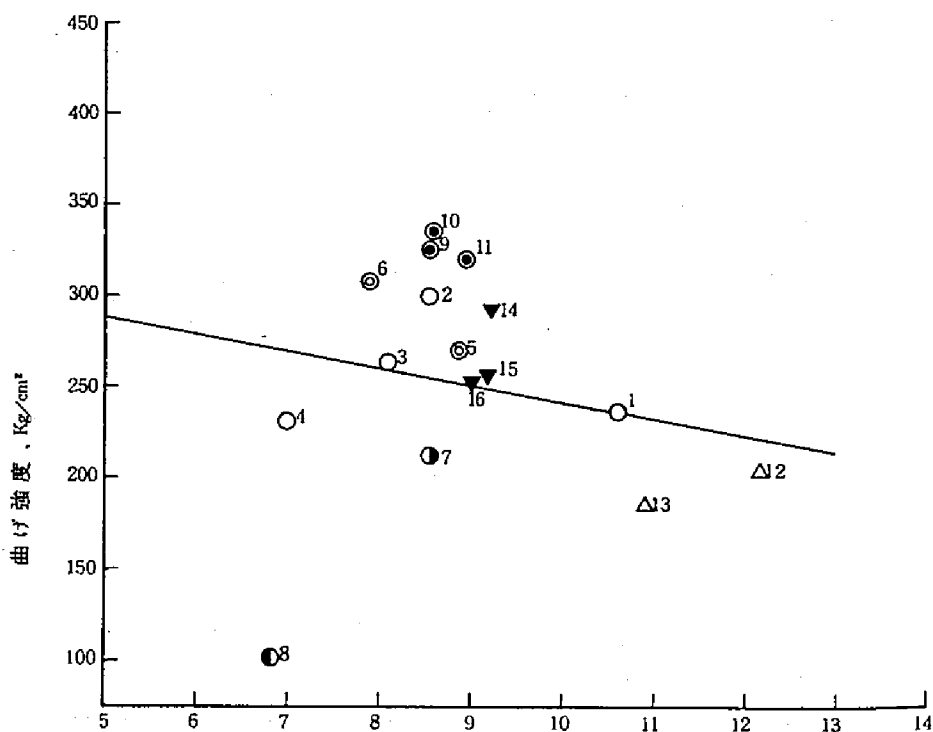


図 13・2、防火処理ラワン合板の曲げ強度と含水率の関係

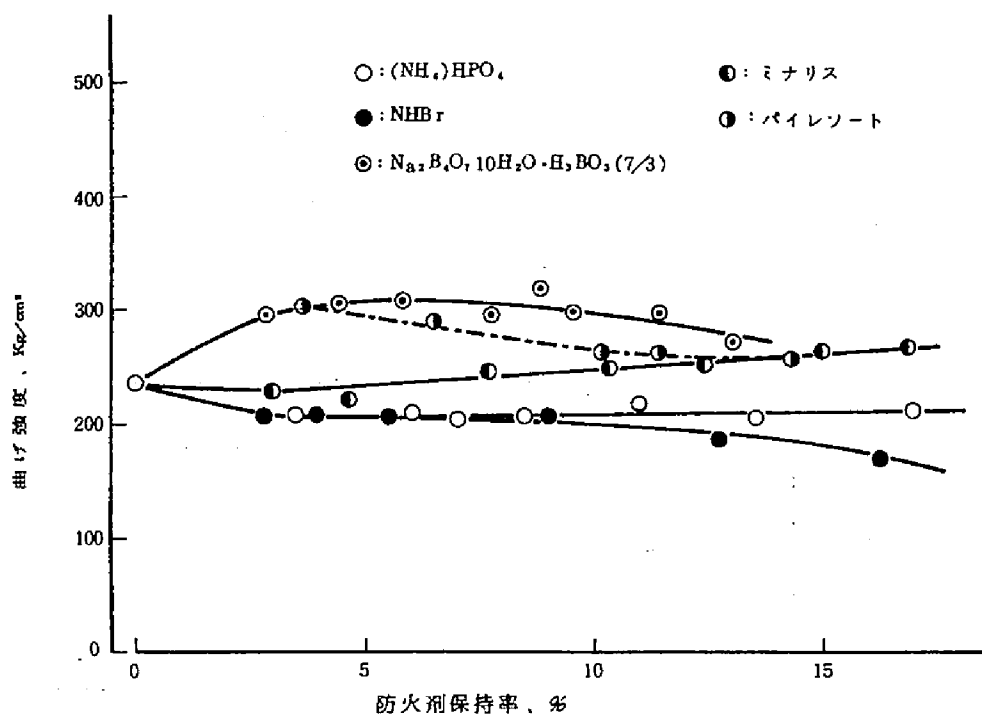


図 13・3, 無機防火剤で処理されたラワン合板の曲げ強度と防火剤保持率の関係

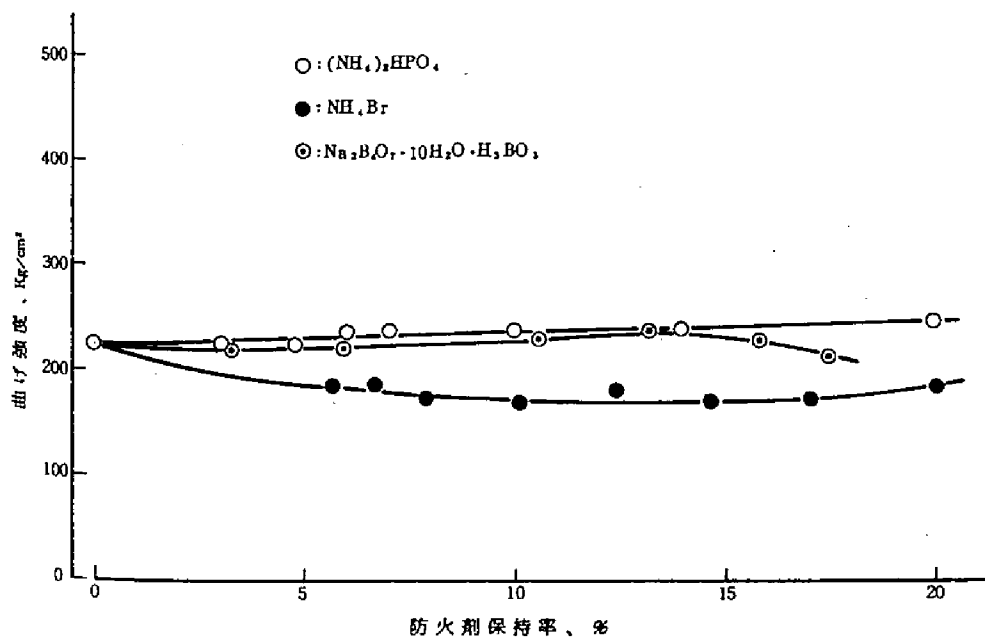


図 13・4, 無機塩で処理されたスギ挽板の曲げ強度と防火剤保持率の関係

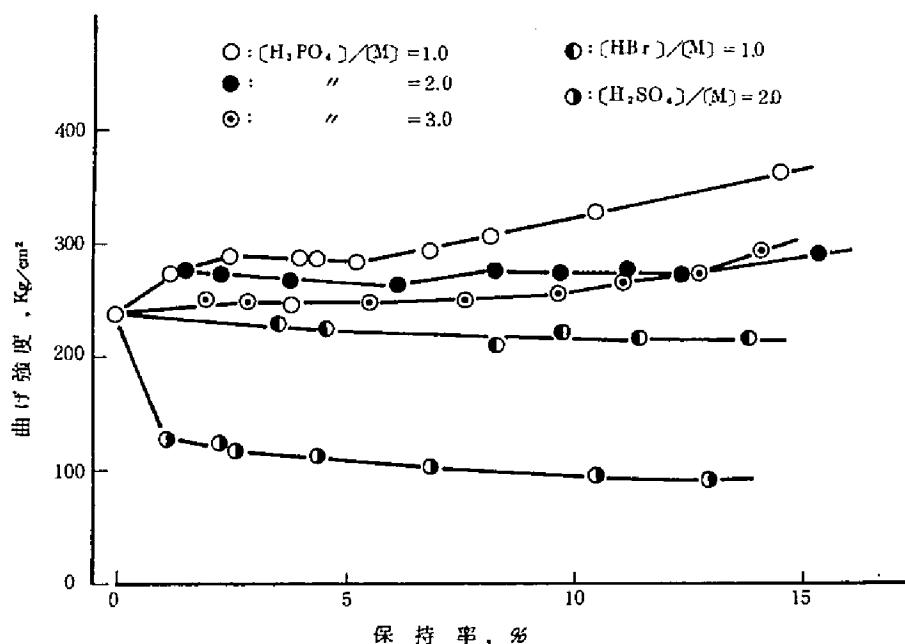


図 13-5, $H_3PO_4 \cdot MFAC$, $HBr \cdot MFAC$ および $H_2SO_4 \cdot MFAC$ で処理されたラワン合板の曲げ強度と保持率の関係

場合にもいえる。したがって、前述したAWPAの見解は本実験においてもほぼ支持される。

さて、酸・MFAC処理試片については次節以下にくわしく論ずるが、表13・1、および2、図13・5～9に關していえば、酸が H_2SO_4 および HBr という強酸の場合に強度の低下が著しく、 H_3PO_4 、 H_3BO_3 には複合無機塩の場合と同様に若干の上昇のみられることが多い。

3・1・2 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ の配合の影響

$H_3PO_4 \cdot MFAC$ で処理されたラワン合板の曲げ強度とMFAC保持率の關係を図13・5に示した。またスギ挽板については図13・6に示した。これらによると、図13・1および図13・2と同様、 $[H_3PO_4]/[M]$ が高くなるに従い曲げ強度低下の傾向が認められるが、 $[H_3PO_4]/[M]$ が1.0～3.0の範囲ではMFAC保持率の増加に伴って曲げ強度は向上し、とくに $[H_3PO_4]/[M] = 1.0$ の組成をもつMFACではその傾向が顕著である。 H_3PO_4 の多い場合の強度低下は、 H_2SO_4 などにみられた強度低下と同様、酸による劣化も考えられる。

$H_3PO_4 \cdot MFAC$ にモノエタノールアミンを添加した影響を示すため $[H_3PO_4]:[M]:[NH_2CH_2CH_2OH]$ のモル比を1:1:2および1:2:4とするMFACで処理されたラワン合板の曲げ強度とMFAC保持率の關係を図13・7に、スギ挽板の場合を図13・6に示す。これによると、

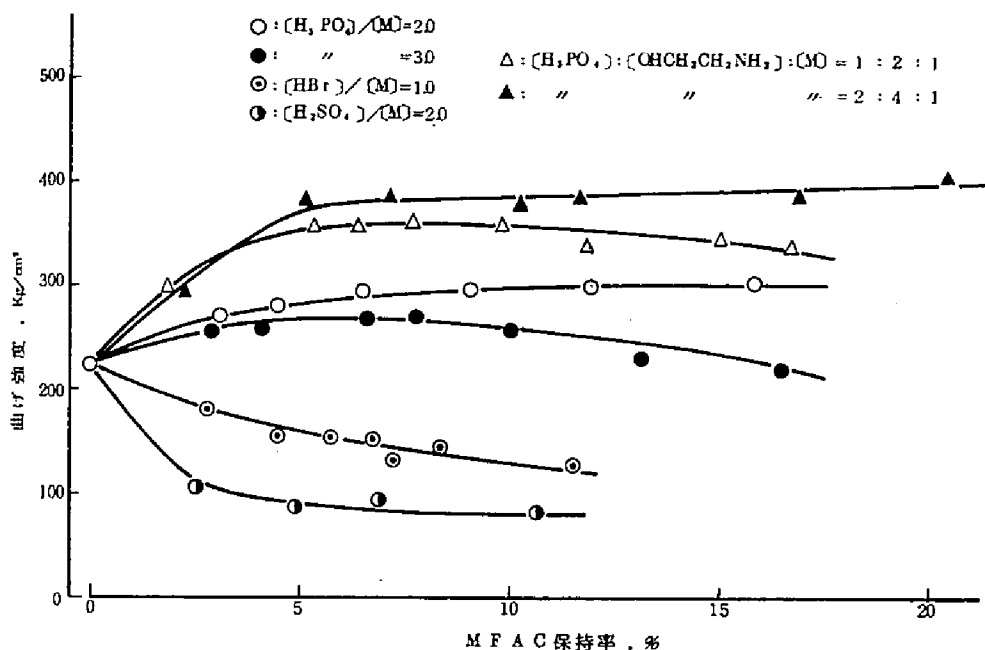


図 13-6. 酸・MFAC で処理されたスギ挽板の曲げ強度と縮合物保持率の関係

$[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}] = 1.0$ のラワン合板ではエタノールアミン添加の影響が認められないが、 $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}] = 2.0$ ではスギの場合にかなり向上する。

3・1・3 アルカリを添加した $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MFAC}$ の影響

図 13-8 および 9 に $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{LiOH} \cdot \text{MFAC}$ および $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{NaOH} \cdot \text{MFAC}$ で処理されたラワン合板およびスギ挽板の曲げ強度と保持率の関係を示した。これらによると、ラワン合板、スギ挽板ともに処理によって曲げ強度の増加が酸・MFAC 中最もすぐれており、図 13-1 と図 13-2 にみるように、 $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{NaOH} \cdot \text{MFAC}$ 処理によるスギ挽板を除いては、強度の上昇は含水率の低下にみあう以上のものである。

3・1・4 $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ および $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の影響

$\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ および $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MFAC}$ によって処理した試片の曲げ強度と保持率の関係は、ラワン合板について図 13-5、スギ挽板について図 13-6 に示した。さらに表 13-2 などについて述べたように、これらの試片の強度は、処理による含水率の低下にもかかわらず低下し、とくに $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MFAC}$ においては曲げ強度を半減する。この結果は、すでに熱キュア時において試片が黒褐

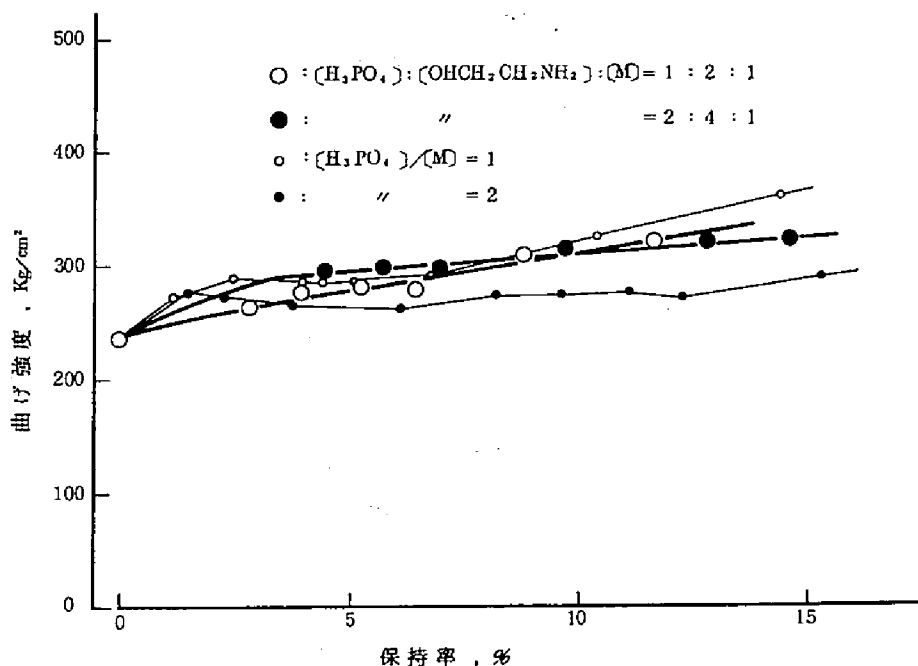


図 13-7 モノエタノールアミンの添加が H_3PO_4 ・MFAC 処理合板の曲げ強度におよぼす影響

色に変色したことゝも合せて、酸による劣化の著しいことを示すものである。同じく強酸である HBr を用いた場合には、熱キュア時の変色はわずかであることに対応して強度の低下も H_2SO_4 に比べて少ない。また、ラワン合板に比較してスギ挽板の強度低下は大で、同様の敏感性は H_3PO_4 にモノエタノールアミンを添加した場合および H_3BO_3 に $LiOH$ また $NaOH$ を添加した場合の強度上昇にもみられた。

3・2 吸湿性と吸湿に伴う寸法変化

3・2・1 無機塩と酸・MFAC との比較

表 13・1 および表 13・2 に曲げ強度とあわせて吸湿、吸水に伴う重量および寸法変化を示した。また、図 13・10～11 には、同表中の吸湿率と吸湿による膨張率との関係を示した。

これらによると、無機塩と酸・MFAC とはその影響においてかなり大きい相異が見出される。すなわち、無機塩処理によって吸湿率および吸湿による膨張率はともにわずかに低下するのに対し、酸・MFAC による処理では一般に低下が著しく寸法安定化の効果が認められる。また、吸湿率 1% あたりの膨張率は、各方向について、図 13・10～11 中の同一斜線上の各点において無処理試片

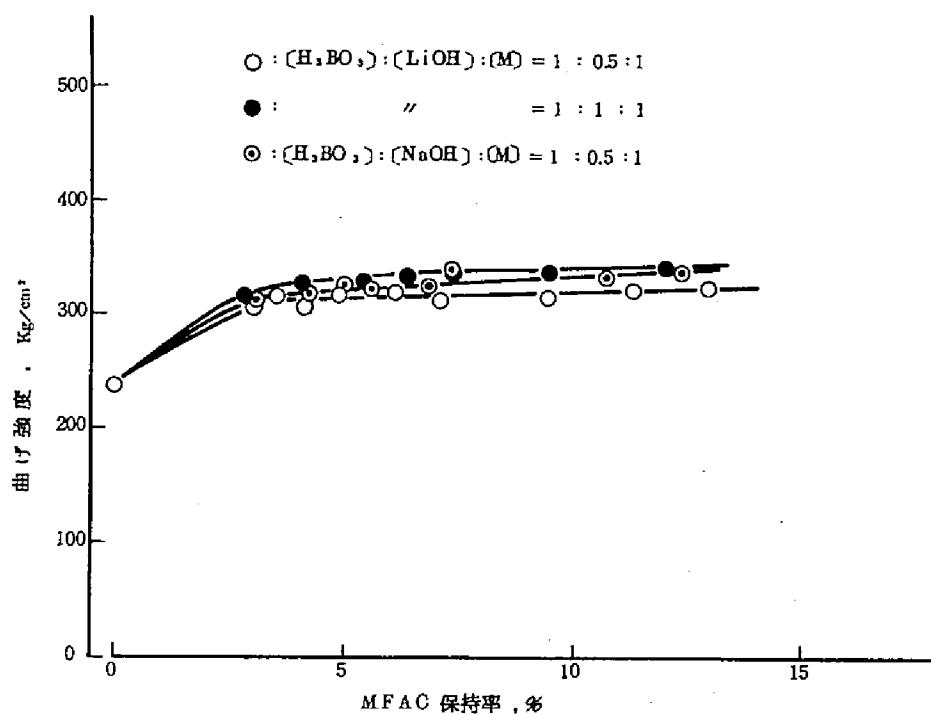


図 13・8, $\text{H}_2\text{BO}_3 \cdot \text{LiOH} \cdot \text{MFAC}$ および $\text{H}_2\text{BO}_3 \cdot \text{NaOH} \cdot \text{MFAC}$ で処理されたラワン合板の曲げ強度と縮合物保持率の関係

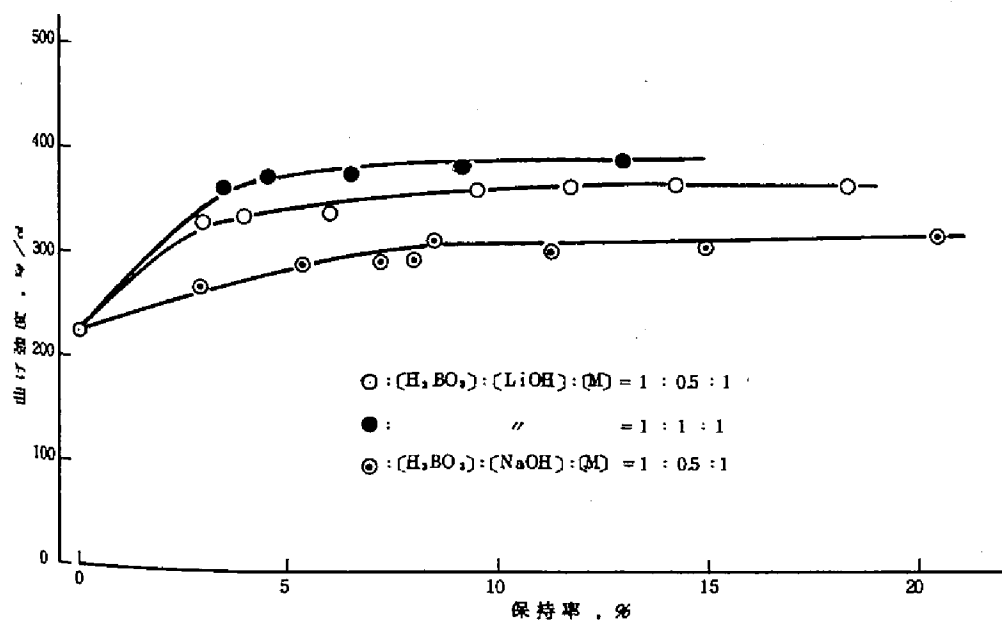


図13-9 $H_2BO_3 \cdot LiOH \cdot MFAC$ および $H_2BO_3 \cdot NaOH \cdot MFAC$ で処理されたスギ挽板の曲げ強度と縮合物保持率の関係

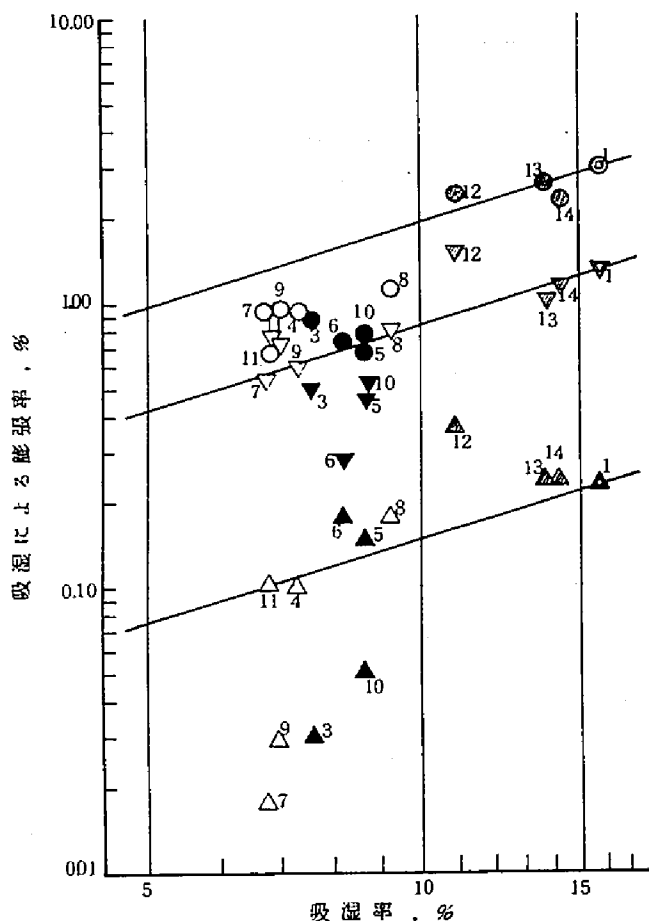


図 13・10， 防火処理したスギ挽板の吸湿率と
吸湿による膨張率の関係

○：接綿方向、△：繊維方向

▽：半径方向、

記号に付した数字は処理番号（表 13・2
参照）

のそれと等しく、測定値がそれぞれに対応する斜線から下方へへだたることが大きい程吸湿率1%あたりの膨張率は小さい。これらの図において、酸・MFACによる処理は、単に吸湿率を低下させるだけでなく、吸湿率1%あたりの膨張率をも低下させ、両者あいまって寸法安定化の効果が現われていることがわかる。ラワン合板とスギ挽板とを比較すると、酸・MFACにおける酸の種類及び配合比の影響は必ずしも同一でないが、 $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}]$ が3の場合に吸湿率の低下がいずれの試片においても著しい。また、吸湿率1%あたりの膨張率はスギ挽板においては $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}]$

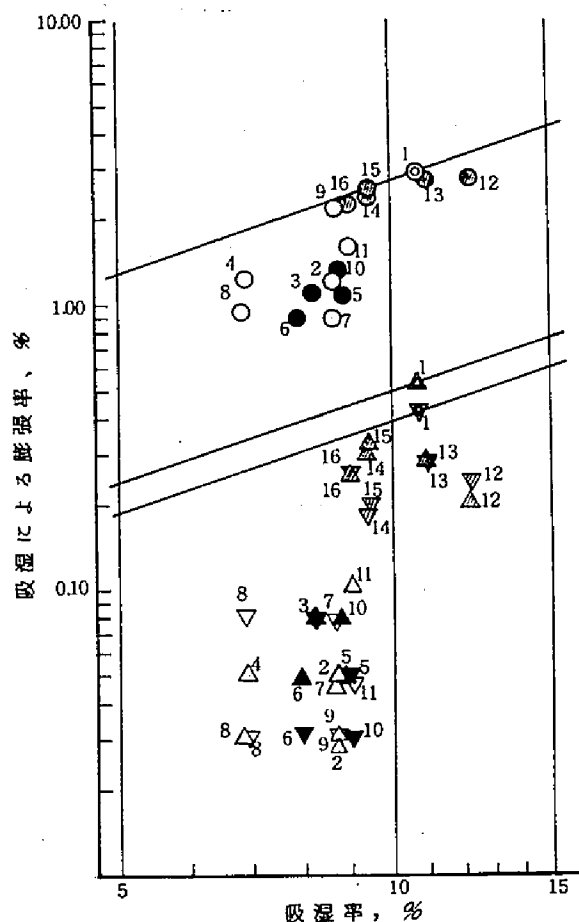


図 13・11、防火処理ラワン合板の吸湿率と吸湿による膨張率の関係。
○、△および▽印はそれぞれ厚さ、平行方向および直角方向を示す。
記号に付した数字は処理番号
(表13・1 参照)

≒2.0のMFACにモノエタノールアミンを添加したものおよび $H_3BO_3 \cdot MFAC$ に $LiOH$ を加えたものの場合に概して小さいといえるが、ラワン合板においてはこのような差異は認められない。

3・2・2 無機塩の影響

図13・12および13・13にはそれぞれ $(NH_4)_2HPO_4$ 、 NH_4Br 、 $Na_2B_4O_7 \cdot H_3BO_3$ 、マリスおよびパイレスートで処理された合板における無機塩の保持率の影響を示した。これらによ

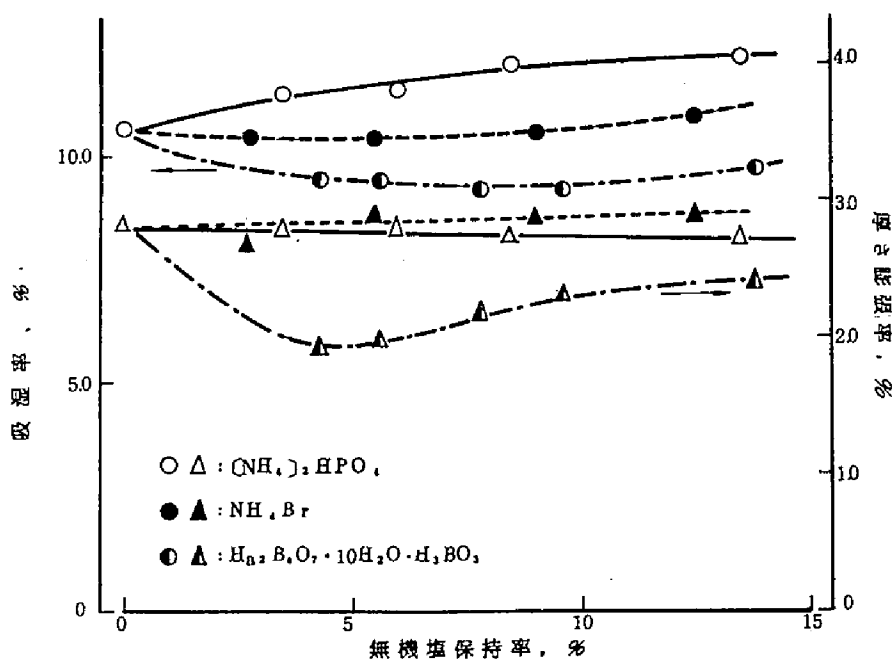


図13・12、無機塩で処理されたラワン合板の吸湿率(○印)および厚さ膨張率(△印)と無機塩保持率の関係

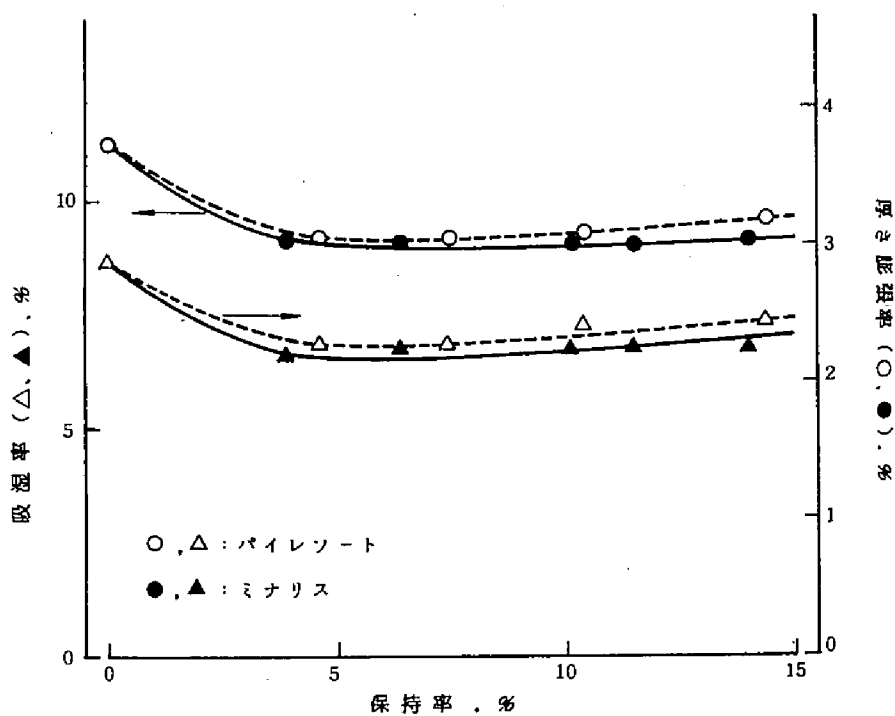


図13・13 ミナリスおよびパイレスオート処理ラワン合板の防火剤保持率と吸湿率および厚さ膨張率の関係

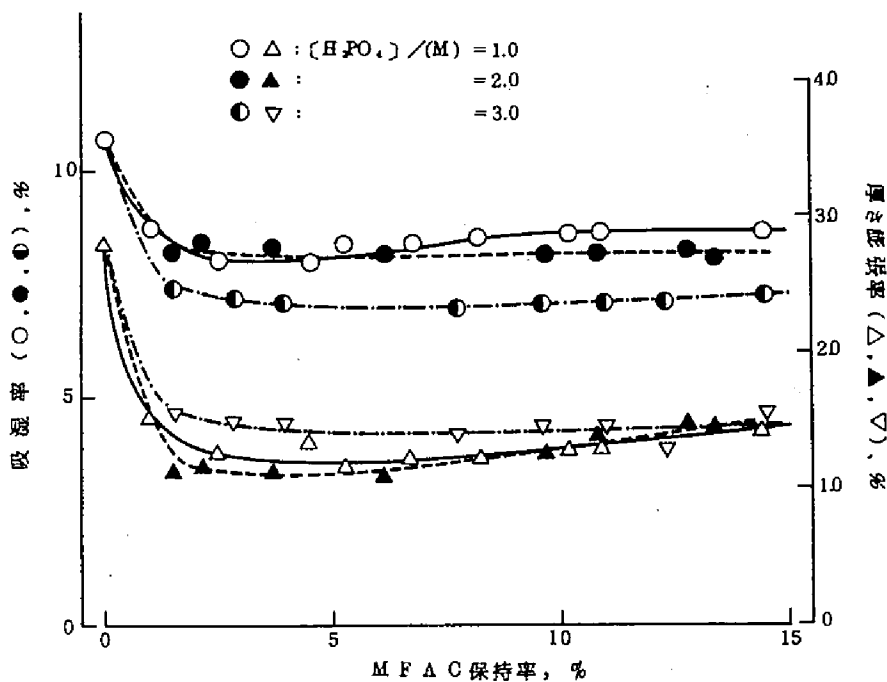


図13・14 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理ラワン合板の吸湿率および厚さ膨張率とMFAC保持率の関係

ると $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 処理合板の吸湿率は防火剤保持率の増加に伴って高くなり、 NH_4Br では保持率の影響は明らかでない。これに対し、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_3\text{BO}_3$ 、パイレソートおよびミナリスのそれは処理によって低下する。

また、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 NH_4Br で処理された合板の厚さ膨張率は処理によって顕著な影響を受けないが、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_3\text{BO}_3$ 、ミナリス、パイレソートでは吸湿率同様低下しており、緒言で述べた複合効果が認められる。とくにパイレソートでは ZnCl_2 の吸湿作用よりも複合効果の方が顕著のようである。

3・2・3 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の影響

図13・14に $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理ラワン合板のMFAC保持率と吸湿率および厚さ膨張率との関係を示した。

これによると $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理によってラワン合板の吸湿による寸法変化は無処理試片に比べて約 $1/2$ に低下することがわかる。吸湿とそれに伴う寸法変化は大約2.5%の保持率は飽和するが、場合により、保持率の増加にともなって吸湿率あるいは膨張率がわずかに増加することがわかった。

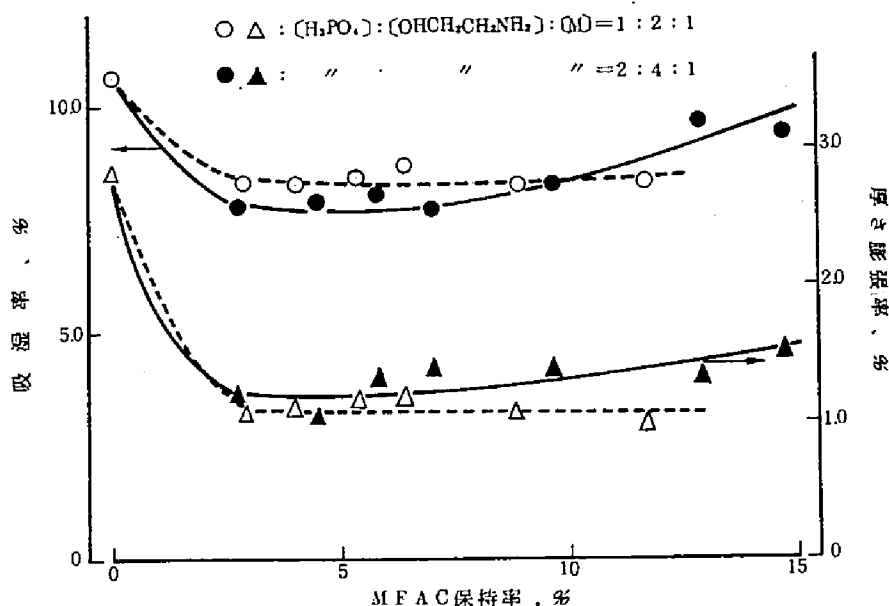


図 13.15 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ にモノエタノールアミンを添加して処理したラウン合板の吸湿率 (○印) および厚さ膨張率 (△印) と縮合物保持率の関係

第 4 章において、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ によって処理した濾紙について MFAC がそれ自身重縮合するばかりでなく、セルロースと化学的に結合する可能性のあることを述べたが、上述のように吸湿性と寸法安定性の改善が保持率わずか 2.5 % 程度で現われることは、たとえばフェノール樹脂などによる寸法安定化に比べてはるかに低保持率というべきであり、このような化学的結合にもとづくものであらうと十分に考えられる。

ところで、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理合板の吸湿性がとくに $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}] = 3.0$ の場合にやゝ低下していることは過剰の H_3PO_4 が熱キュア時に木材に作用した結果としての劣化によるものとも考えられる。一方、前述の曲げ強度は $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}]$ が高くなるに従って、含水率の低下にもかかわらず、かえって小さい値を示すようになることもあるいはこのような劣化に起因するかも知れない。しかし、その曲げ強度は無処理試片のそれよりも低くはならないので、材質の劣化があるとしても限定されたものであらう。

次いで、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ にモノエタノールアミンを添加して処理した合板の吸湿性と保持率の関係を図 13.15 に示す。これによるとモノエタノールアミン添加による顕著な影響はない。ただし、 $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}] = 2.0$ の組成をもつ MFAC にモノエタノールアミンを添加した場合に吸湿率と膨張率はその保持率の増加によって増加し、モノエタノールアミンを添加しない場合に比べて

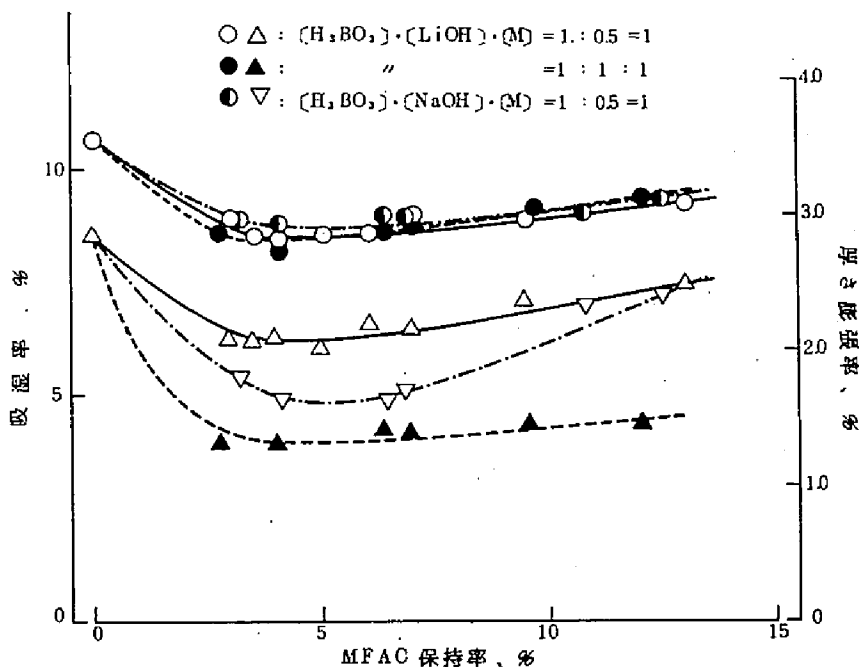


図 13・16 $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{LiOH} \cdot \text{MFAC}$ および $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{NaOH} \cdot \text{MFAC}$ 処理合板の吸湿率 (○印) および厚さ膨張率 (△印) と MFAC 保持率の関係

その傾向が顕著である。

3・2・4 $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{LiOH} \cdot \text{MFAC}$ および $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{NaOH} \cdot \text{MFAC}$ の影響

$\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{LiOH} \cdot \text{MFAC}$ および $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{NaOH} \cdot \text{MFAC}$ で処理された合板の吸湿率、厚さ膨張率と保持率の関係を図 13・16 に示す。この場合においても $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ と同様の効果が認められた。ただし、保持率が高くなるに従い吸湿率および膨張率はやや増加の傾向を示し、とくに $[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{NaOH}]:[\text{M}] = 1:0.5:1$ の組成において著しい。

3・2・5 $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ および $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の影響

強酸の HBr および H_2SO_4 を含む MFAC で処理された合板における吸湿性の変化を図 13・17 に示した。吸湿率の低下は $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理合板に著しい。 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の場合、 $[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{M}]$ が大きいいためか、 $\text{HBr} \cdot \text{MFAC}$ のそれより吸湿性の低下が著しいが、膨張率の低下は H_2SO_4 と HBr とともに甚だ大きい。さきに強度試験について述べたようにこれらの MFAC によって処理された合板、スギ挽板はともに熱キュア時に黒褐色に変色し、また強度低下も著しいので、吸湿性の低下は材質の劣化に起因するところが大いと考えられる。

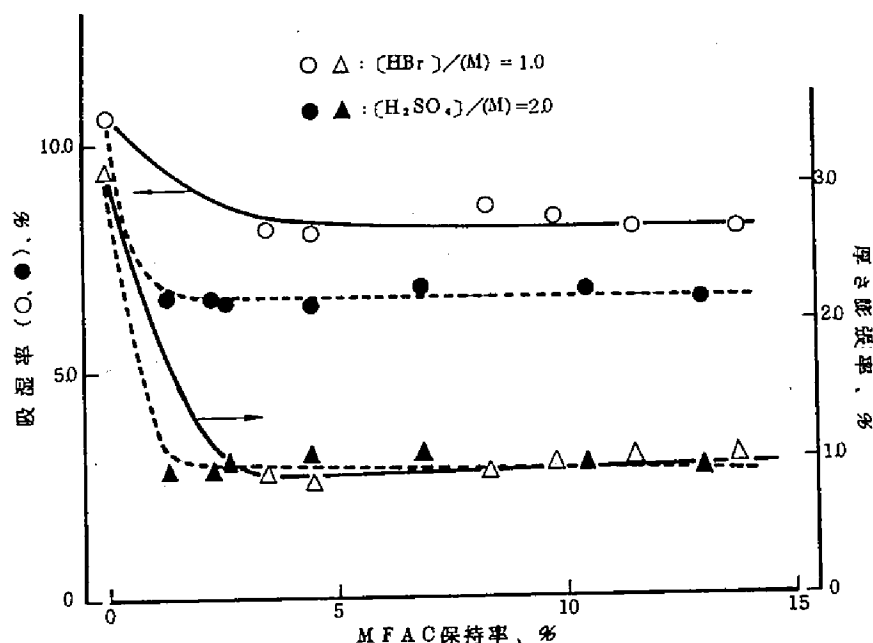


図 13-17 HBr・MFAC および H_2SO_4 ・MFAC で処理された
ラワン合板の吸湿率 (○印) および厚さ膨張率 (△印)
と結合物保持率の関係

3・3 吸水性と吸水による寸法変化

3・3・1 無機塩と酸・MFAC との比較

表 13・1 および表 13・2 にスギ挽板およびラワン合板の吸水に伴う重量および寸法変化を示した。これらによると無機塩処理によって吸水率および吸水による膨張率はともにわずかに低下し、とくに $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ では吸水率の低下がわずかであるのに対し、酸・MFAC による処理では吸水性の低下と寸法安定化の効果が顕著である。酸・MFAC のうちでは、 H_2SO_4 ・MFAC 処理によって最も著しい安定化が認められたが、他の酸の種類および配合比によっては大差のない結果が得られた。

ラワン合板とスギ挽板を比較すると、いずれの処理の場合も後者の吸水率は高い。

3・3・2 無機塩の影響

図 13・18 および 13・19 にはそれぞれ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 NH_4Br 、 $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、パイレソートおよびミナリスで処理されたラワン合板の吸水率および吸水による厚さ膨張率と保持

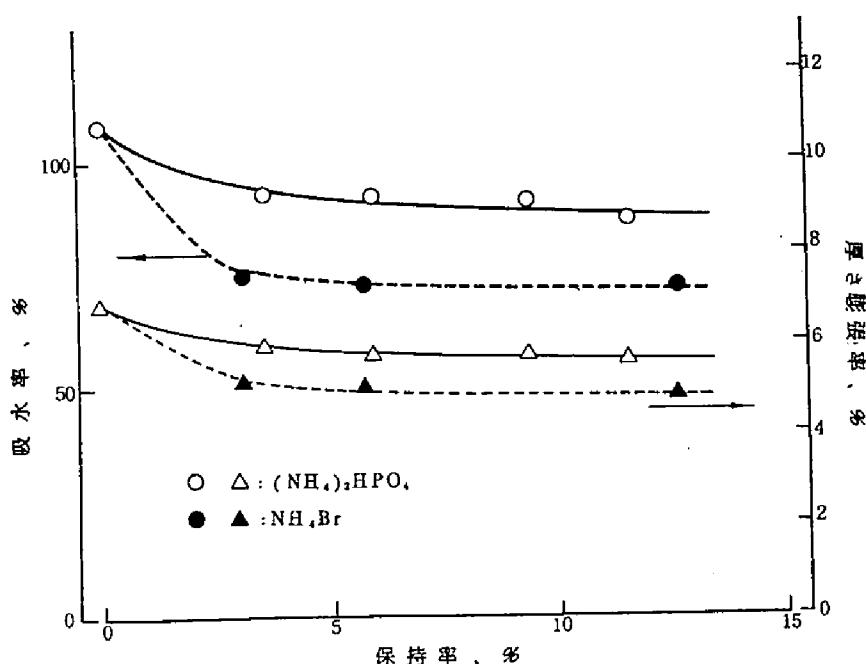


図13・18、無機塩で処理されたラワン合板の吸水率(○印)および厚さ膨張率(△印)と保持率の関係

率の関係を示した。これらによると、いずれも保持率3～5%までに急激な低下が見られ、その後は保持率の増加にともない吸水率および吸水による膨張率の低下がわずかに認められるにすぎない。保持率3～5%以上で比較すると、吸水による膨張には処理による差がほとんどあらわれていないが、吸湿率そのものは $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 単独の場合に低下がわずかであり、これに他の塩を複合させたミナリスにおいて、はじめて吸水率はパイレソート、 $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ および NH_4Br 処理と同程度の低下を示している。

3・3・3 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の影響

図13・20および図13・21に $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ で処理されたラワン合板およびスギ挽板の吸水率および吸水による厚さ膨張率と保持率の関係を示した。これらによると、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理によってラワン合板の吸水率および吸水による寸法変化は無処理合板に比較して約 $\frac{1}{2}$ に低下し、 $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}]$ が1.0のMFACでは4%の保持率で、また $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}]$ が2.0および3.0では大よそ2.5%の保持率で飽和する。MFACの $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}]$ が高くなるに従い吸水率はやゝ高くなる傾向を示したが、吸水による寸法変化においてはこのような傾向を認めることはできなかった。

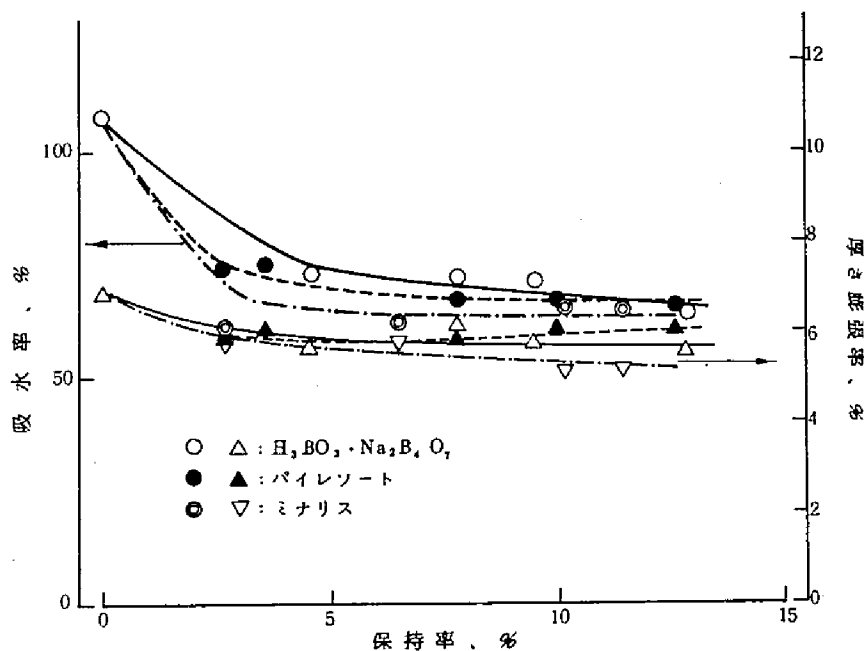


図13-19. 複合無機塩で処理されたラワン合板の吸水率 (○印)および厚さ膨張率 (△印)と保持率の関係

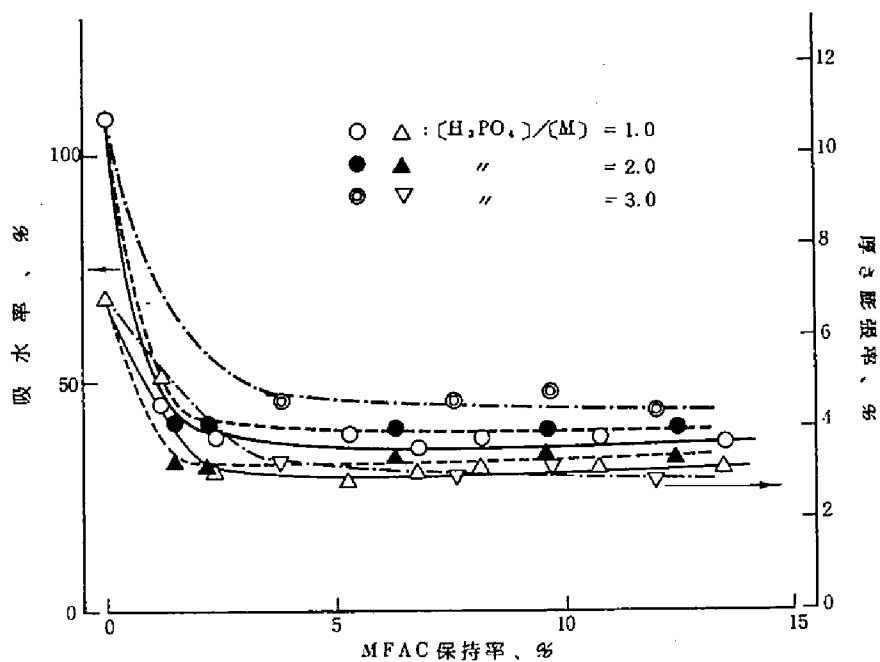


図13-20. H_3PO_4 ·MFACで処理されたラワン合板の吸水率 (○印)および厚さ膨張率 (△印)と保持率の関係

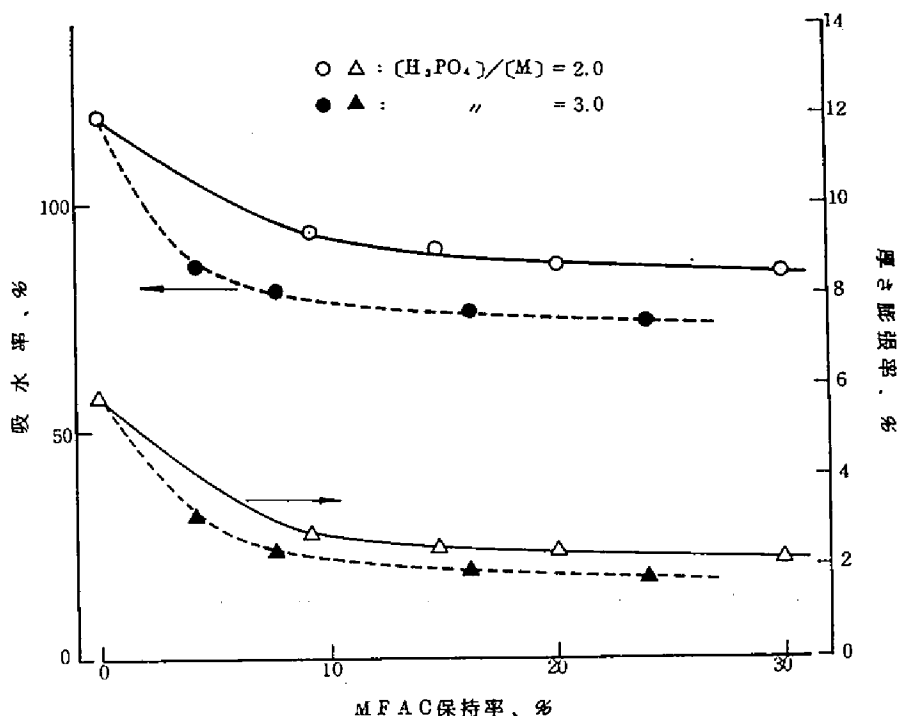


図 13・21 H_3PO_4 ・MFAC で処理されたスギ挽板の吸水率 (○印) および厚さ膨張率 (△印) と保持率の関係

これに対し、スギ挽板の吸水および吸水による寸法変化は、保持率約 5 % までの急激な低下ののちなお保持率が高くなるに従って若干の低下を示している。また吸水率においては $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}]$ によってかなりの相異が認められた。すなわち、 $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}]$ が 3.0 の MFAC で処理したスギ挽板の吸水率は大約 16 % の保持率で無処理試片の約 $1/2$ となったが、 $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}]$ が 2.0 の MFAC では 15 % および 30 % の保持率で、それぞれ無処理試片の吸水率の約 25 % および 29 % の減少にとどまり、合板を処理した場合と異なる傾向を示した。しかしながら、 $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}]$ が 2.0 および 3.0 の MFAC で処理したスギ挽板の吸水による寸法変化においては顕著な差はなく、大約 8 % の保持率で無処理試片の $1/2$ 以下となった。

次いで、 H_3PO_4 ・MFAC にモノエタノールアミンを添加して処理した合板およびスギ挽板の吸水率および吸水による厚さ膨張率と MFAC 保持率の関係を図 13・22 および図 13・23 に示す。これによるとラワン合板の処理による吸水率および吸水による厚さ膨張率の低下は無添加の場合に比べてやや少ない。一方、スギ挽板の場合、モノエタノールアミンを添加したときの $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}]$ は 1.0 であるのに対し、無添加の場合にその比は 2.0 および 3.0 であって、添加の効果を簡単に判定することはできないが、一応の結果としては、モノエタノールアミンを添加した試料は無添加の試料に比べて吸水による厚さ膨張率の低下にはほとんど差がないのに対し、吸水率の低下は

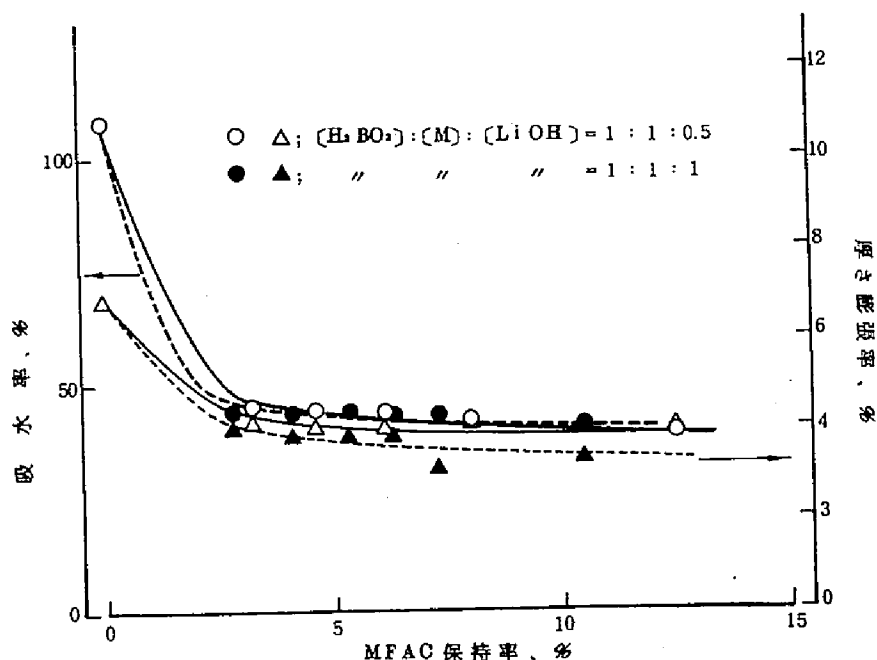


図 13-24 $H_3BO_3 \cdot LiOH \cdot MFAC$ で処理されたラワン合板の吸水率
(○印)および厚さ膨張率(△印)と保持率の関係

顯著である。

3・3・4 $H_3BO_3 \cdot MFAC$ の影響

$H_3BO_3 \cdot LiOH \cdot MFAC$ で処理されたラワン合板および $H_3BO_3 \cdot NaOH \cdot MFAC$ で処理されたスギ挽板の吸水率および吸水による厚さ膨張率と MFAC 保持率の関係を図 13-24 および図 13-23 に示す。

この場合においても大約 3 % の MFAC 保持率でラワン合板の吸水率は無処理試片の $\frac{1}{2}$ 以下となった。また吸水による寸法変化もこの保持率では $\frac{1}{2}$ にまで低下した。また MFAC の配合比の相異なる影響は顯著でなかった。これを $H_3PO_4 \cdot MFAC$ に比較すると、吸水率は $[H_3PO_4]/[M]$ の組成が 2.0 と 3.0 の MFAC の間にあり、厚さ膨張率は $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理のうち最も効果の少なかった $[H_3PO_4]/[M]$ が 3.0 の MFAC よりもやや大きい値を示している。

スギ挽板についての実験結果は少ないが、すでに表 13・1 に示した結果によれば、 $[H_3BO_3]:[LiOH]:[M]$ が 1:1:1 の MFAC の場合吸水率および吸水による厚さ膨張率はともに $H_3PO_4 \cdot MFAC$ に比べてやや大きく低下し、ラワン合板とは逆の結果を示している。

$H_3BO_3 \cdot NaOH \cdot MFAC$ で処理されたスギ挽板の場合も吸水率および吸水による厚さ膨張率の

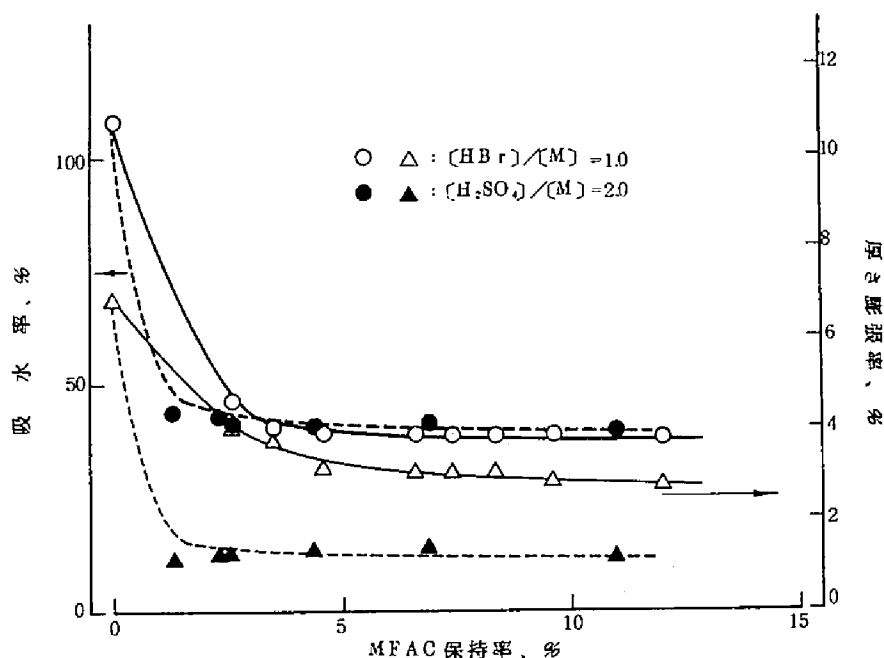


図 13-25. HBr・MFAC および H₂SO₄・MFAC で処理されたラワン合板の吸水率 (○印) および厚さ膨張率 (△印) と保持率の関係

低下は著しいが、H₃PO₄・MFAC に比較すると効果は劣り、またラワン合板においても表 13-2 にみるように H₃BO₃・NaOH・MFAC は H₃PO₄・MFAC に比べてやや劣る。

3-3-5 H₂SO₄・MFAC および HBr・MFAC の影響

強酸の H₂SO₄ および HBr を含む MFAC で処理された合板における吸水性の変化を図 13-25 に示した。

これによると、H₂SO₄・MFAC 処理合板の吸水率および吸水による寸法変化率は約 1.5% の MFAC 保持率でそれぞれ無処理試片の $\frac{1}{2}$ 以下および $\frac{1}{4}$ 以下となった。このような吸水性および吸水による寸法変化の低下は、3-2-5 でふれたように材質の劣化に起因するところが大きいものと考えられる。

また、HBr・MFAC の場合、約 2.5% の保持率で吸水率および吸水にともなう厚さ膨張率はともに無処理試片の $\frac{1}{2}$ 以下となり、H₃PO₄・MFAC で処理された合板のそれとほぼ一致した結果が得られた。

第4節 摘 要

酸・MFACおよび代表的な木材防火剤で処理されたラワン合板およびスギ挽板の材質試験をおこない、防火処理による2～3の材質の変化を追跡するとともに酸・MFACの実用化の可能性を検討した。

1. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ その他の単一無機塩による処理が曲げ強度を多少とも低下させたのに対し、ミナリス、パイレソート、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_3\text{BO}_3$ のような複合型無機防火剤による処理は、多くの場合、含水率の低下に見合う以上の強度増加をもたらした。
2. $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{LiOH} \cdot \text{MFAC}$ および $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{NaOH} \cdot \text{MFAC}$ による処理は、多くの場合、複合無機塩処理以上に曲げ強度を向上させた。この点からも充分実用に耐えるものであることが明らかとなった。ただし、 HBr または H_2SO_4 を含むMFACによる処理は著しい強度低下をもたらした。
3. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ で処理された試片の吸湿とそれに伴う寸法変化は一般に増加する傾向が認められた。また吸水とそれに伴う寸法変化はわずかに低下した。
4. ミナリス、パイレソートおよび NH_4Br で処理された試片においては吸湿性、吸水性および寸法安定性の向上が認められた。
5. 酸・MFACで処理された試片では大約2.5%のきわめて低い保持率において、いずれも無処理試片と同程度またはそれ以下の吸湿率、吸水率および吸湿、吸水による寸法変化が得られ、とくに HBr 、 H_2SO_4 および $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}] \geq 2.0$ の $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ は上記の防火剤のいずれに比べてもすぐれた耐湿性、耐水性および寸法安定性を与えた。

文 献

- 1) H. B. Luther, Proceedings, Am. Wood-Preservers Assn., 1921, pp 89-114
- 2) H. W. Angell, Report of American Lumber and Treating Co., July, 1943
- 3) W. J. Krefeld, Report 2538, Res. Lab. Columbia Univ., Sept. 1943
- 4) S. H. Garf, Report 32-8T, Department of Mechanical Engineering, Oregon State College, 1943
- 5) E. G. King, Jr., and D. A. Matheson, Jr., Lab. Report 90, Douglas-Fir Plywood Assn., May, 1961
- 6) R. D. Graham, Proceedings, Am. Wood-Preservers Assn., 1964, pp.172-177
- 7) A. P. Jessome, Report 193, Forest Res. Branch, Canada Department of Forestry, Dec., 1962
- 8) H. W. Eickner, J. of Materials, 1, 625 (1966)
- 9) C. C. Gerhards, USDA, Forest Serv., Res. Paper FPL. 145 (1970)

- 10) D. H. Percival and S. K. Suddarth, Forest Products J., 21 (1), 17 (1971)
- 11) D. Countryman et al. Lab. Report No. 74, No 74a of Douglas Fir Plywood Assn., 1957
- 12) Nat. Lumber Manufacturers Assn, AIA File 19-B-1, 1962
- 13) I. S. Goldstein and W. A. Dreher, Forest Prod. J. 11 (5), 24 (1961)
- 14) Ann., Proceedings, Am. Wood-Preserveres Assn., 1958, pp 10-58
- 15) AWWPA, Standard C 20 - 63, C 27 - 63, Am Wood-Preserveres Assn., 1963
- 16) R. E. Gardner, Forest Prod. J., 15 (9), 365 (1965)
- 17) T. S. Mcknight, Canada Dept. Forestry FPR. Rept. No. 190, 1962
- 18) R. H. Bescher, Building Res., 3 (4), 53 (1965)
- 19) W. E. St. Clair, Proceedings, Am. Wood-Preservers Assn., 1971
- 20) R. F. Nikerson, Am. Dyestuff, Repr., 39 , 46, 62 (1950)
- 21) A. R. Smith, J. Soc. Dyers Colourists, 70 , 381 (1954)
- 22) A. C. Nuessele, M. N. Fineman and E. O. Heiges, Textile Res. J., 25 , (1955)
- 23) S. J. O'Brien, P. M. Hagen, W. H. Nakajima, P. B. Roth and D. White, *ibid* , 37 , 288 (1967)
- 24) G. L. Landells, Textile Res. Inst., 37 , 317 (1946)
- 25) L. Meunier and R. Guyot, Compt. Rend., 188 , 506 (1929)
- 26) T. F. Cook, J. H. Dusenbury, R. H. Kienle, and E. E. Lineken, Textile Res. J., 24 , 1015 (1954)
- 27) D. D. Gagliardi and I. J. Gruntfest, *ibid* , 20 , 180 (1950)
- 28) D. D. Gagliardi and A. C. Nuessele, Am. Dyestuff Repr., 39 , 12 (1950)
- 29) W. G. Cameron and T. H. Morton, J. Soc. Dyers Colourists, 64 , 329 (1948)
- 30) L. J. Markward, T. R. C. Wilson, US Dept. Agr. Tech. Bull., 479 (1935)

第14章 ヒノキスライストベニヤに処理した酸・MFAC、 H_3PO_4 ・ジシアンジアミド・ホルムアルデヒド 付加縮合物および H_3PO_4 ・尿素・ホルムアルデ ヒド付加縮合物の耐溶脱性*

第1節 緒 言

建築材料に供される防火処理材料の耐久性を重視して、1972年にはASTMとTAPPIの共同試験法検討委員会において、防火処理された紙類およびペーパーボードの耐溶脱性能に関する新しい提案がおこなわれた。¹⁾すなわち、ASTM D 777、TAPPI Standard T461の燃焼試験では、上述材料の耐久性の有無を厳正に区分することとし、耐久性防火処理材料に対して厳しい溶脱試験を課すよう提案した。

一方、木材および木質材料に供される防火剤のほとんどは無機塩またはその複合塩で、これによって処理された材料は防火剤の析出や吸湿による材質の経時変化をみることが多い。とくに吸湿および防火剤の析出は材料表面に変質に伴う内装加工（表面加工、接着、塗装）の障害を招き内装材料用防火剤としての適正に疑問を与え、また無機塩の溶脱性は外装材料への使用の限界を与える。

セルロースとの結合によって耐久性防火性能を与える tetrakis(hydroxymethyl) phosphonium chloride³⁾、tris(1-aziridinyl)phosphine oxide^{4,5)}の利用も考えられるが、前者における悪臭、後者による致死作用を有する毒性と経済性により木材への使用は限定されている。また、ジシアンジアミドとリン酸の混合物水溶液による高温処理、いわゆるDP法の防火効果はすぐれているが、I. S. GoldsteinとW. A. Dreher⁶⁾の示す方法、濃度では硬質粒状の結晶を析出し、別に発表したジシアンジアミドのメチロール化をおこなわないかぎりこれを改良することはできない。²⁷⁾

ここでは、前章までに検討した防火剤および別に発表した防火剤のうち、防火性能が顕著で結晶の析出がなく、また、材質を低下させないもので、耐溶脱性もすぐれていると予想される H_3PO_4 ・MFAC、 H_3BO_3 ・LiOH・MFAC、 H_3BO_3 ・水酸化アルカリ、 H_3PO_4 ・ジシアンジアミド・ホルムアルデヒド初期付加縮合物（以下 H_3PO_4 ・DFACと略記する）および H_3PO_4 ・尿素・ホルムアルデヒド初期付加縮合物（以下 H_3PO_4 ・UFACと略記する）を選び、上述のASTM・TAPPI合同委員会が提示した規格案に準じた条件で溶脱試験をおこなった。また、比較のため $(NH_4)_2HPO_4$ および $Na_2B_4O_7 \cdot H_3BO_3$ による処理試片にも同じ試験を課し、その性能の変化を追跡した。

第2節 実 験

2・1 試 片

ヒノキスライストベニヤ：第 5 章と同様である。

2・2 防火剤の種類と調製

2・2・1 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4]:[\text{M}]:[\text{F}]$ が1:1:3および2:1:3の組成をもつ2種類のMFACを第3章の方法によって調製した。

また、アミン添加の影響を検討するため、 $[\text{H}_3\text{PO}_4]:[\text{M}]:[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]:[\text{F}]$ が1:1:2:3の組成をもつMFACを第4章と同様にして調製した。

2・2・2 $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{水酸化アルカリ} \cdot \text{MFAC}$

$[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{LiOH}]:[\text{F}]:[\text{M}]$ が1:1:3:1となるように第5章の方法で調製した。

また、水酸化アルカリの種類と $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MFAC}$ の耐溶脱性の関係を検討するため $[\text{H}_3\text{BO}_3]/[\text{M}]=1.0$ で、 $[\text{NaOH}]/[\text{M}]=1.0$ が配合の基本となるようにして、 $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MFAC}$ に対し、それぞれの水酸アルカリを NaOH と当量加えて調製したものである。MFAC保持率は防火性能の最も低い $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{CsOH} \cdot \text{MFAC}$ で十分な防火性能を示す25%前後となるように調製した。

2・2・3 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{DFAC}$

所定量の純水に $[\text{H}_3\text{PO}_4]:[\text{D}]:[\text{F}]$ が1:1:2となるように $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{ジシアンジアミド}$ (D)およびホルマリンを加え、90°Cで20分間反応させて、Dのメチロール化をおこなった。反応液のpH値の調整はとくにおこなわなかった。また、これにMを加えて $[\text{H}_3\text{PO}_4]:[\text{M}]:[\text{D}]:[\text{F}]$ が1:0.25:0.75:3となるような初期付加縮合物を調製した。

2・2・4 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{UFAC}$

所定量の水に溶解した尿素(U)1モルに対し37.0%ホルマリンをFとして2.0モルの割合で加え、モノエタノールアミンで水溶液のpH値が8.0以下とならないようにしながら80°Cで10分間反応させ、さらに1モルの H_3PO_4 を加えて20分間反応させた。

2・2・5 リン酸水素二アンモニウムおよびホウ砂・ホウ酸

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ および $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_3\text{BO}_3$ ($\frac{1}{1}$)は第5章と同様水溶液を調製した。

2・3 処 理

供試ヒノキスライストベニヤの処理方法は前章までに述べたそれとすべて同様である。

2・4 耐溶脱性能試験

2・4・1 溶出試験

ASTM・TAPPIの規格案の溶出法は試験片を2ℓビーカー中にセットした後ビーカー上部に金網をおき毎時12ℓの割合で内径6mmのガラス管を通してビーカーの底に25℃の水を4時間供給するものである。以上の溶出処理の後、試験片をビーカーよりとり出し紙タオルで水を吸いとらせ、これを105±1℃の恒温乾燥器中において恒量に達するまで乾燥し、ASTM D 777により防火性能試験を行うことになっている。

本実験では大量の試片を扱うため、試片のセットと給水条件を以下のように改めた。すなわち、長さ41.5cm、幅32cm、深さ15cmの水槽中の水深10cmの位置に8メッシュのステンレス金網を固定し、その上に試片4枚を1枚づつ水平に並べておき、同ステンレス金網を2枚を重ねることによって約8mmの間隔をとり、その上側に4枚の試片を同様に置いた。また、試片の浮上を防止するために同ステンレス金網を上段の試片上におき、計8枚を1組として溶出試験に供した。溶出試験は、毎分2ℓの割合で上述水槽の底部に25℃の水を8時間供給することによって行った。これによれば水槽中の水は9分間に1回の割合で更新させる。規格案によれば10分間に1回弱となり、その点では両者に大差はないが、本実験では念のため溶出時間は2倍すなわち8時間とした。

2・4・2 防火剤残存率

防火剤で処理された試片は、第5章の方法によって調湿後、絶乾重量を測定し、これを溶出前の絶乾重量として、溶出処理をおこない、処理後の乾燥状態での重量を溶出後の絶乾重量とした。溶出前後の重量から第3章の計算法によって防火剤保持率を求め、両者の比を残存率とした。また、これとは別にリン酸系防火剤については第12章の方法によりNとPに関する元素分析をおこないこれからも防火剤残存率を求めた。

第3節 結果と考察

3・1 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{DFAC}$ および $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{UFAC}$ の耐溶脱性

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{DFAC}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{UFAC}$ および $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ によって処理されたヒノキスライドベニヤの溶出処理前後の防火性能の結果と重量法による残存率とを表14・1に示す。これによると、防火剤の残存比は $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ において最も高く、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{DFAC}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{UFAC}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の順に低下する。溶出処理後なおBEにならないようにするための初期保持率は、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ において8%以下でも十分であり、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{DFAC}$ では9.5%以上が必要、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{UFAC}$ では43.6%でも不十分ということになる。これと同様の傾向は、残炎を生じない初期保持率についても見ることができる。残じんに関しては、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を除き、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{UFAC}$ においてすら防火処理の効果が残っている。

表14・1 溶脱試験前後における $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{DFAC}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{UFAC}$ で処理された
ヒノキスライストベニアの防火性能の比較

処 理 *	溶 脱 試 験 前			溶 脱 試 験 後		
	防火剤 保持率%	炭化長 cm	残 炎 秒	防火剤 保持率%	炭化長 cm	残 炎 秒
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1483	8.2	0	0	BCC**	>180
	714	9.5	0	0	BCC	>180
$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{U} \cdot \text{EAFAC}$ ¹⁾	4363	5.4	0	324	BE	20
	3675	5.6	0	246	BE	10
	2163	5.8	0	093	BE	10
	1109	6.0	0	041	BE	8
$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{DFAC}$ ²⁾	3405	6.0	0	2066	62	0
	2714	6.1	0	1419	85	0
	1606	6.2	0	407	125	0
	951	7.7	0	245	BE	0
$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ ³⁾	1833	5.0	0	1681	5.0	0
	910	5.5	0	749	5.5	0
	439	15.5	0	315	BE	20
$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ ⁴⁾	3739	5.0	0	3018	5.0	0
	2671	5.0	0	2230	5.1	0
	1451	5.0	0	950	5.1	0
	825	7.5	0	496	17.5	0

* 縮合物組成 1): $(\text{H}_3\text{PO}_4):(\text{U}):(\text{F}):(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)=1:1:2:2$, (mol比)

2): $(\text{H}_3\text{PO}_4):(\text{D}):(\text{F})=1:1:2$

3): $(\text{H}_3\text{PO}_4):(\text{M}):(\text{F})=1:1:3$

4): $(\text{H}_3\text{PO}_4):(\text{M}):(\text{F})=2:1:3$

** BE のち残じんにより炭化するもの。

表14・2 ヒノキスライストベニヤに処理した $H_3PO_4 \cdot MFAC$, $H_3PO_4 \cdot DFAC$, $H_3PO_4 \cdot M \cdot DFAC$, $H_3PO_4 \cdot UFAC$
および $(NH_4)_2HPO_4$ の耐溶脱性の比較

処 理*	窒 素			残 存 比**	リ ン		防 火 剤 組 成 (mol比)
	溶脱試験前 保持率%	溶脱試験後 保持率%	残 存 比		溶脱試験前 保持率%	溶脱試験後 保持率%	
MMP	2.87	2.85	0.993		1.06	0.87	$[H_3PO_4]:[M]:[F]=$ 1 : 1 : 3
MMP・EA	2.42	1.95	0.806		0.89	0.41	$[H_3PO_4]:[M]:[F]:[EA]=$ 1 : 1 : 3 : 2
MDP	3.33	2.28	0.685		1.84	0.50	$[H_3PO_4]:[D]:[F]=$ 1 : 1 : 2
MMDP	4.70	4.61	0.98		2.71	0.77	$[H_3PO_4]:[M]:[D]:[F]=$ 1 : 0.25 : 0.75 : 3
MUP	2.89	1.23	0.426		3.21	trace	$[H_3PO_4]:[U]:[F]:[BA]=$ 1 : 1 : 2 : 2
$(NH_4)_2HPO_4$	2.47	0	—		2.73	0	

* MMP : $H_3PO_4 \cdot MFAC$, MMP-EA : $H_3PO_4 \cdot M \cdot C_2H_5ONH_2 \cdot FAC$,
MDP : $H_3PO_4 \cdot DFAC$, MMDP : $H_3PO_4 \cdot M \cdot DFAC$,
MUP : $H_3PO_4 \cdot UFAC$,

** 残存比 : 溶脱試験後元素保持率 / 溶脱試験前元素保持率

表 14・3 溶脱試験前後におけるホウ砂・ホウ酸および $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{LiOH} \cdot \text{MFAC}$ で処理されたヒノキスライスドベニヤの防火性能の比較

処 理 *	溶 脱 試 験 前			溶 脱 試 験 後					
	防 火 剤 保 持 率 %	炭 化 長 cm	残 炎 秒	残 じん 秒	防 火 剤 保 持 率 %	防 火 剤 残 存 比	炭 化 長 cm	残 炎 秒	残 じん 秒
Na ₂ B ₄ O ₇ ・H ₃ BO ₃	13.19	8.7	0	11.0	0.51	0.039	BE	0**	>180
	6.85	BE	21	10.0	0	—	BE	0**	>180
	3.92	BE	19	21.4	0	—	BCC	0**	>180
H ₃ BO ₃ ・LiOH・MFAC	39.86	5.8	0	11.0	13.42	0.337	6.2	0	18.0
	30.85	5.8	0	12.8	9.20	0.298	6.8	0	20.5
	19.93	6.2	0	10.5	5.75	0.289	18.0	15	38.5
	9.75	7.5	0	11.0	2.98	0.306	BE	10	>180

* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} : \text{H}_3\text{BO}_3 = 1 : 1$ (重量比)
 $[\text{H}_3\text{BO}_3] : [\text{LiOH}] : [\text{M}] : [\text{F}] = 1 : 1 : 1 : 3$ (mol比)

** 残炎 : 0** は接炎中に炎燃焼を終了した

表 14-4 H_3BO_3 ・水酸化アルカリ・MFAC^{*}で処理されたヒノキスライストベニヤの防火性能におよぼすアルカリ金属の種類の影響および溶脱試験によるその変化

水酸化 アルカリ の種類	溶 脱 試 験 前				溶 脱 試 験 後				防 火 剤 組 成 (mole 比)	
	防 火 剤 保 持 率		防 火 試 験 結 果		防 火 剤 残 存 率 (2)/(1)	防 火 試 験 結 果 炭 化 長 (cm)	残 炎 時 間 (秒)	残 じ ん 時 間 (秒)		
	MMB-水酸化アルカリ (1) wt%	水酸化アルカリ wt%	炭 化 長 (cm)	残 じ ん 時 間 (秒)						
LiOH	2 3.3 6	2.94	0.12	0	5.88	0.252	5.2	0	5.0	TMM: H ₃ BO ₃ : LiOH 1 : 1 : 1.67
NaOH	2 4.4 7	3.08	0.08	0	5.33	0.218	BE ^{**}	*** —	>180	TMM: H ₃ BO ₃ : NaOH 1 : 1 : 1
KOH	2 6.2 8	3.31	0.06	0	6.08	0.231	BE	—	>180	TMM: H ₃ BO ₃ : KOH 1 : 1 : 0.72
CsOH	2 6.3 6	3.32	0.02	0	5.75	0.218	BE	—	>180	TMM: H ₃ BO ₃ : CsOH 1 : 1 : 0.27
Non	—	—	—	*** —	—	—	BE	—	>180	—

* 縮合物組成 トリメチロールメラミン : 216.2部
 H_3BO_3 : 61.8部
 水酸化アルカリ : 40.0部

** 8 試験片中 3 試験片が BE であった

*** 接炎中に試験片が燃えつき、残炎の測定ができなかったもの

これら防火剤中の燃焼阻止成分であるNおよびPの保持率および残存比を表14・2に示した。

残存比の順序は、重量法によるものと全く一致し、第14・2表になかった $H_3PO_4 \cdot M \cdot DFAC$ および $H_3PO_4 \cdot MFAC \cdot C_2H_5ONH_2$ の残存比は耐溶脱性1位の $H_3PO_4 \cdot MFAC$ と2位の $H_3PO_4 \cdot DFAC$ との中間に位する。

この表においてとくに注目されるのは $H_3PO_4 \cdot MFAC$ を除いてPの残存比がNのそれに比べて $\frac{1}{2}$ あるいはそれ以下となっていることである。 $H_3PO_4 \cdot M \cdot DFAC$ および $H_3PO_4 \cdot DFAC$ におけるNとPの溶出の相異はS. C. Juneja¹⁴⁾の得た結果を確認したことになる。これらの類似付加縮合物に対して、MFACは甚だ特異である。この理由としては第4章のIRスペクトルに関する考察がなくてはまるであらう。一方、UFACが溶脱を阻止し得ないことについては、本処理において急速な縮合反応を避けるためにエタノールアミン^{7,17,19~22)}によって縮合物水溶液のpH値を調整したことゝ関係があるかも知れない。このアミンの添加は、MFACに対してもPの溶脱阻止能力を低下させており、また、第1アミンや第2アミンの添加がメチル基の残存するアミンまたはアミド付加縮合物^{7,22)}の原因となることもすでに報告されているからである。

3・2 $H_3BO_3 \cdot LiOH \cdot MFAC$ の耐溶脱性

表14・3に $[H_3BO_3] : [LiOH] : [M] = 1 : 1 : 1$ の組成をもつMFACで処理されたヒノキスライズドベニヤの溶脱試験前後の防火性能と重量法による残存比とを示した。また比較のため $Na_2B_4O_7 \cdot H_3BO_3$ のそれも同表に示した。

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ および H_3BO_3 の水に対する溶解度は $(NH_4)_2HPO_4$ に比較して低いが、複合塩とすることによって溶解度が上昇し、水による溶出が容易で、本溶脱試験によっても防火性能は一挙に消失する。これと比較すれば、 $H_3BO_3 \cdot LiOH \cdot MFAC$ 処理ヒノキスライズドベニヤは溶出処理後もかなり防火性能を残すが、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ のそれに比較しては明らかに耐溶脱性が低い。

ところで、さきに考察した $H_3PO_4 \cdot UFAC$ および $H_3PO_4 \cdot MFAC$ の耐溶脱性に対するエタノールアミンと同様、無機アルカリもまたMFの縮合を阻害する作用をもつことはよく知られている。アルカリのこの作用は $H_3BO_3 \cdot LiOH \cdot MFAC$ の耐溶脱性が $H_3PO_4 \cdot MFAC$ に比べて低いことのひとつの理由となりうるものであろう。

次いで、水酸化アルカリの種類と $H_3BO_3 \cdot MFAC$ の耐溶脱性の関係を表14・4に示す。これによると残存比が4種のアルカリ金属を通じてほぼ同一であることは興味深い。燃焼試験の結果は第5章において得られた燃焼を阻止するに要する最低保持率、すなわち、Liで0.1%、Na、KおよびCsで、それぞれ0.9%、2.0%および7.0%から十分に予期できるものである。

第4節 摘 要

酸、MFACの耐溶脱性をしらべるためにヒノキスライズドベニヤを処理し、ASTM・TAPPI合

同試験法検討委員会の提案する方法に準じ試験をおこない以下の結果を得た。

1. 供試した酸・MFACの保持率を重量法と微量元素分析のひとつまたは両方を用いて求めたところ、残存比についてはつぎの順序を得た。また、防火性能も同様の順序を示した。

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC} > \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{ONH}_2 \cdot \text{MFAC} \sim \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{M} \cdot \text{DFAC} > \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{DFAC}$
 $\sim \text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{LiOH} \cdot \text{MFAC} > \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{UFAC} > (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の溶脱は他に比べて明らかに僅かであり、溶出処理前の防火性能は燃焼抑制に要する最低値の2倍程度の初期保持率を与えておくならば、本溶脱試験に十分耐えることが明らかとなった。

2. 溶出処理後のNおよびPの残存比は、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ においてそれぞれ99.3%および82.1%で互いに近い値を示したのに対し、リン酸とアミノ化合物を用いた他の防火剤においてはいずれもPの残存比がNのその $\frac{1}{2}$ 以下となった。この相異の理由としては、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ における H_3PO_4 とMFACとの化学結合、第二にはエタノールアミンなどの縮合抑制剤が、キュアリングの効果をも阻害して高重合度の樹脂の生成を阻害していることが考えられた。

文 献

- 1) Ann. TAPPI, 55, 607 (1972)
- 2) 例えば, H. W. Eickner, J. of Materials, 1, 625 (1966)
- 3) W. A. Reeves and J. D. Gurthrie, U. S. P. 2,927,050 (1960)
- 4) R. B. LeBlanc, U.S.P. 3,376,160 (1968)
- 5) D. L. Kenaga, Forest Prod. J., 16, (12), 21 (1966)
- 6) I. S. Goldstein and W. A. Dreher, *ibid*, 11, 235 (1961)
- 7) D. H. Solomons, The Chemistry of Organic Film Formers, John Wiley and Sons, Inc., New York (1967) p 222.
- 8) A. Ravve, Organic Chemistry of Macromolecules, Marcel Dekker, Inc., New York, (1967) p.331
- 9) E. M. Smolin and L. Rapoport, s-Triazines and Derivatives, Interscience Pub., Inc., New York, (1959) p. 309
- 10) 文献7の p. 72, 251
- 11) N. M. Bikales and L. Segal, Cellulose and Cellulose Derivatives Part V, Wiley-Interscience, New York (1971), p. 835.
- 12) 美濃義夫, 吾妻真, 大工試報, 2, (No. 1) 12 (1951), 4 (No. 1) 14 (1953)
- 13) 石原茂久, 満久崇磨, 木材研究 No. 42, 13 (1967)
- 14) S. C. Juneja, Forest Prod. J., 22, (6) 17 (1972) 私信, (1973)
- 15) 三羽忠宏, 合成樹脂の化学, 技報堂 (1995)
- 16) 小竹無二雄編, 合成高分子化合物Ⅱ, 大有機化学第23巻, 朝倉書店 (1959) p. 321.
- 17) H. Staudinger, K. Wagner, Makromol. Chem., 12, 168 (1954)
- 18) A. S. Dunn, J. Chem. Soc. (London) 1446 (1957)

- 19) G. Ziegenner *et al*, Monatsh, 82 , 494 (1951), 86 , 165 (1955),
86 , 173 (1955)
- 20) C. Goldschmidt, Chem. Ztg., 46 , 4601 (1890)
- 21) A. E. Dixon, J. Chem. Soc., 113, 238 (1918)
- 22) 文 献 16 の p. 347
- 23) Ann., Report of Committee 9-Fire Proofing, Proc. Am. Wood-Pres
Preservers Assn., (1942) p. 482.
- 24) J. R. Van Wazer, Phosphorus and Its Compounds, vol. I, Inter-
science Publishers, Inc., (1958) p. 502.
- 25) P. G. Stecher, Merck Index, 8 ed., Merk & Co., Inc., (1968)
p. 70
- 26) 化学大辞典, 第9卷, 共 立 出 版 (1964) p. 801
- 27) 石原茂久, 満久 崇磨 , 第17回日本木材学会大会(東京) 講演要旨集 (1967);
New Scientist, 34 , 727 (1967)
- 28) 石原茂久, 大羽伸和, 満久 崇磨 , 日本化学会 第25秋季年会, 東京 (1971)
講演予稿集 p. 227.

第15章 防火処理合板の耐候性に関する研究*

第1節 結 言

防火処理された木材および木質材料の耐久性の研究の重要性は、防火の実効をあげるという観点からすれば、防火剤の開発研究のそれに匹敵する。ところが、防火処理木材および合板の耐久性、耐候性に関する研究は必ずしも多くない。その重要なものをあげれば次のようになる。

H. W. Eickner¹⁾は、通常は無機塩をベースとする防火剤では330°F (165.5°C)まで安定で、常温では長期間放置しても防火剤の分解、消失や防火効果の低下はないと述べており、また、関係湿度30%以下(26.5°C)では処理材の材質低下や防火性能の変化はない。例えば、AWPA²⁾の調査によれば、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ で処理されたカバ材で40年以上の耐久性があり、Eickner¹⁾は $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の複合塩で処理されたDouglas fir材は防火外装材として15年間の用に耐えたと報告しており、その耐久性は比較的高い。

一方、無機塩をベースとする防火剤で処理された木材が、高湿度下において、無処理木材よりかなり高い吸湿性を示すことはすでに知られている^{3,4)}。Timber Research and Development Assn.(England)⁵⁾の調査によれば、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 H_3BO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 NH_4Cl および $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ で処理された木材は、関係湿度がそれぞれ81%、95%、92~93%、79.5%および65%以上になると表面に液滴を生ずるようになり、T. S. Mcknightも高湿度下の無機塩処理木材に高い吸湿性と寸法変化のあることを報告している。このように湿度が高くなるに従い⁶⁾吸湿、強度低下、寸法変化、結露など材料に対して不都合な結果をもたらし、B. A. Bendtsen、R. H. Bescher⁷⁾およびMcknight⁴⁾は、関係湿度が80%を越えると処理材の吸湿性の増加、強度低下、寸法変化のほか防火剤の分解、消失と防火性能の低下、材料表面への防火剤の溶出や析出と液滴の発生による塗装性、加工性および耐食性の低下および金属腐食のあることを指摘している。

近時、外装用木質材料の防火に関する研究が重視され、耐久性、耐水性をもつ木材の防火処理の研究がみられる。例えば、重縮合型リン系防火剤を用いたW. E. St. Clair⁸⁾、ジシアンジアミドとリン酸の混合水溶液によって木材を処理したI. S. GoldsteinとW. A. Dreher⁹⁾および著者らの方法をmodifiedし $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ にジシアンジアミドを加えて木材の防火処理をおこなったS. C. Juneja¹⁰⁾の研究があるが、その耐候性の検討は実験室における溶脱試験または数ヶ月間の短期の屋外暴露試験に限定されている。このような研究動向にかんがみ、著者は外装用合板を用いて、昭和43年(1968年)を初年度とし暴露期間15年を目標とする屋外試験を開始した。酸・MFAC防火剤としては前章の溶脱試験において結果が最もすぐれていた $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ をえらび従来、木材防火剤に最も期待されている防火性能ならびに材質の耐久性、および耐湿性耐水性

* 石原茂久、満久崇磨、第21回日本木材学会大会、名古屋(1971)および第23回同大会、京都(1973)において講演発表した。

などを検討しようとした。

一方、防火性能の評価は規格などの絶対的尺度との照合によるものと、他の防火剤との比較によるものとが考えられる。若者は、近時、数年をまつまでもなく規格の改訂が相つぐ情勢にかんがみ比較法をとって、従来、木材防火剤として高性能を示すとされてきたリン酸水素ニアンモニウム、リン酸ジグアニジン、ミナリスおよびバイレソートを基準として $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ で処理されたラワン合板の防火性能および 2～3 の材質に対する屋外暴露の影響の検討を計画した。ところが暴露期間 3 年を経過した時点で防火処理合板の興味ある経時変化が見い出されたので以下これについて述べる。

第 2 節 実 験

2・1 防 火 処 理

2・1・1 供 試 材 料

市販の外装用 1 類ラワン合板（フェノール樹脂接着剤、公称厚さ 7.5 mm、等厚 3 プライ比重 0.50）を長さ 60 cm、幅 45 cm に鋸断して用いた。

2・1・2 防火剤の種類とその調製

防火処理には次の 5 種類の薬剤を調製して用いた。これらの溶液は残留期間を長くするために、前章までの燃焼試験などの試片に含浸させた溶液に比べ約 2 倍の濃度を目標としたが、溶解度の限界のためにそこまで到達できない場合もあった。

処理番号Ⅰ；リン酸水素ニアンモニウム、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、市販特級試薬により 23.2 % 水溶液を調製して処理に供した。

処理番号Ⅱ；リン酸ジグアニジン、 $[\text{H}_2\text{NC}(\text{NH})\text{NH}_2]_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 、市販特級試薬により 15.5 % 水溶液を調製した。

処理番号Ⅲ；ミナリス、第 6 章で述べた AWP A¹¹⁾ の処法により 30 % 水溶液を調製して用いた。

処理番号Ⅳ；バイレソート、Ⅲと同様に調製した。処理液は 25 % 水溶液を用いた。

処理番号Ⅴ； $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 、とくに指定して製造した市販のトリメチロールメラミンの所定量を 70 ℓ の水に加え、これが完全に溶解するのをまって、 $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{M}]=1.0$ となるように H_3PO_4 を加え、MFAC 水溶液が完全に透明となったものを濃度 19.5 % で用いた。

処理番号Ⅵ；無処理合板、コントロールとして無処理合板を用いた。

2・1・3 処 理

調製された防火剤水溶液 70 ℓ を箱型注入装置に入れ、これに合板 4 枚を 1 組として浸漬し、^註 圧下で注入含浸した。

減圧の最初のサイクルは、20分間で20 mmHg以下の真空度となるようにし、これを10分間維持したのち常圧にもどしてこれを30分間保持した。第2回のサイクルは、減圧して20 mmHg以下の真空度とし、これを20分間保ち、常圧にもどしてそのまま処理液中に1時間静置することとした。

なお、合板間に直径5 mmのプラスチック製の棒を挿入して固定し、また処理液はその都度新しく調製したものにとりかえ、いずれの試片に対しても同一条件で均一に注入されるように考慮した。

合板の処理数は1つの防火剤について68枚であった。

処理液中よりとり出した試片は、過剰の液を紙タオルで拭い去り、Ⅰ～Ⅳは4ヶ月間(8月～11月)室温で静置して風乾した。Ⅴは3ヶ月間(8月～10月)室温にて風乾した後、160°C、30分間の熱キュアをおこない、さらにこの後1ヶ月間室温にて静置したものを屋外暴露に供した。

試験片中のNおよびPを第12章で述べた方法により定量し、これより防火剤保持率を算出した。結果は次のとおりである。

- Ⅰ. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 19.15 %
- Ⅱ. $[\text{H}_2\text{NC}(\text{NH})\text{NH}_2]_2\text{H}_3\text{PO}_4$; 13.51 %
- Ⅲ. ミナリス ; 19.85 %
- Ⅳ. バイレソート ; 17.36 %
- Ⅴ. $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$; 22.03 %

なお、表板と芯板の間に防火剤保持率の顕著な差はなかった。

2・2 屋外暴露試験

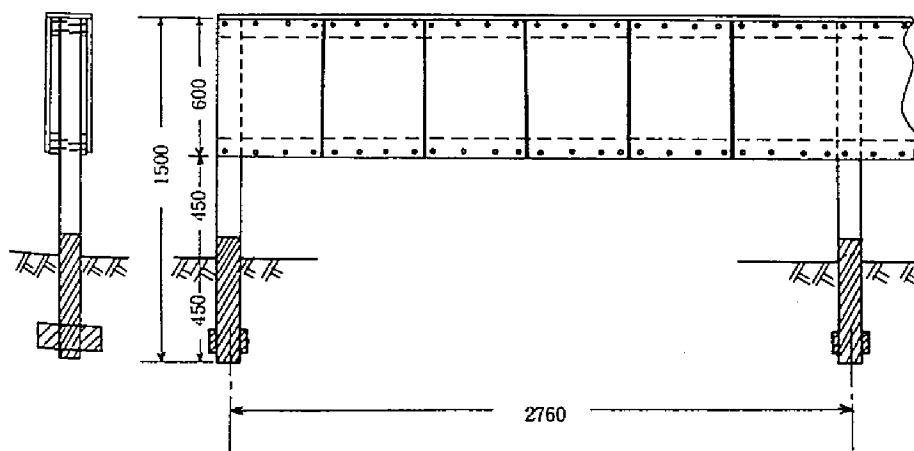


図15・1、防火処理合板の屋外暴露模式図 (mm)

京都大学木材研究所屋外暴露試験地において所定の試片支持台の南北両面に2・1で処理した合板を各面につきそれぞれ5枚を1組として計10枚を図15・1のように垂直に6dの釘で固定し、一定期間屋外に暴露した。

屋外暴露の期間は0年(無暴露)、1年、2年、3年、7年および15年とし、対照試片として無処理合板をも暴露した。

2・3 耐候性の検討

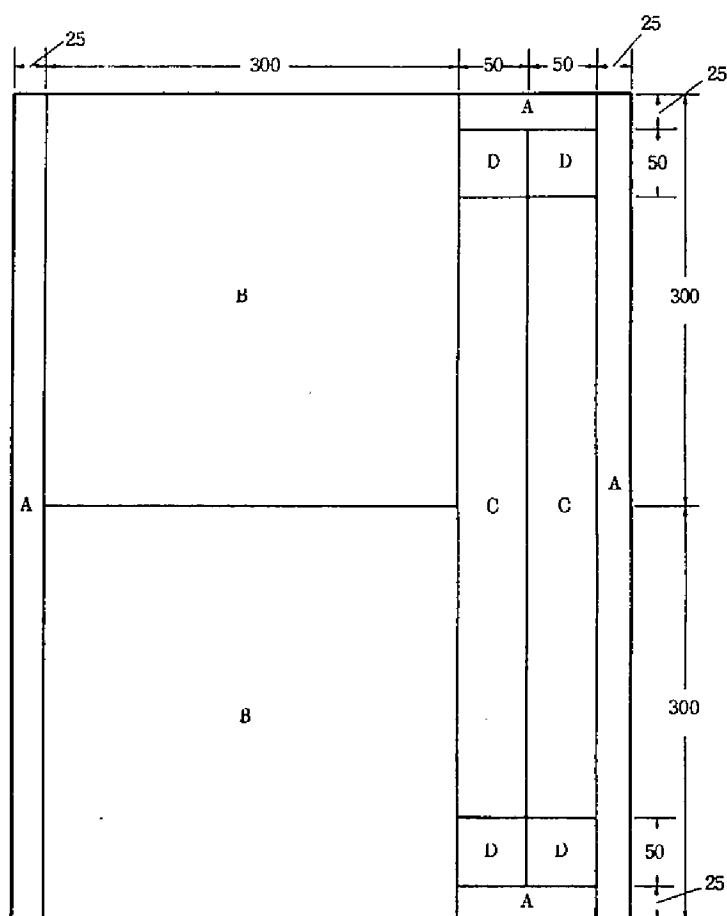


図15・2、屋外暴露合板の形状と試験片採取位置

- A : 除外部分
- B : 燃焼試験片
- C : 曲げ強度試験片
- D : 吸湿および吸水試験片

屋外暴露された合板の性質とくに防火性能、曲げ強度、吸湿性、吸水性、寸法安定性および釘の保持力の経年変化を検討した。

2・3・1 試片の

採取とその形状

所定の暴露期間に達した合板から図15・2に示すように試片を採取して、以下のような試験に供した。

2・3・2

防火性能試験

材料の防火性能試験には加熱による材料の変形、破壊などに対する耐久性や着火、展炎、フラッシュ・オーバーなどの燃焼挙動に対する評価があり、このほか煙、ガスに対する評価も不可欠である。近年、材料と火災の関係を求める試験方法は展

炎性 flame spreadよりむしろフラッシュ・オーバーと煙に対する評価に重点がおかれてきており、その例としては、JIS A 1321-1970、New British Building Board¹²⁾ TestおよびSwedish Normal Box Method¹²⁾の防火試験法がある。

本研究では上記3試験法を参照して図15・3に示すような赤外線ガスバーナによる試験炉を製作した。本ガス炉のバーナは図15・4に示すような高さ110mm、幅400mmのセラミックプレート赤外線バーナであり、これの3個を用いた。このバーナは点火後約1分間で表面において均一な燃焼をおこなう。

燃料はJIS K 2240-1967に規定された液化石油ガス3号を用いた。ガスバーナ1個当りのガス消費量は0.64m³/hで、定常燃焼時のステンレス金網表面(図15・4)の温度は大約950°Cであった。

試片は30cm×30cmの寸法とし、図15・4および5に示すような支持枠に固定された厚さ4.0mmの石棉板上に保持し、JIS C 1602-1960に規定する0.75級以上の精度をもつ素線の線径0.65mmのCA熱電対をJIS A 1321

-1959の方法を参考にして図15・5のように装着した。

試片の着火には、まず支持枠に固定した試片をバーナ表面より30cmの位置におき、バーナの点火後3分を経過した時点で支持枠をバーナに接近させるという手順をとった。この接近の後試片はバーナ表面よりの輻射熱により強制着火される。

試片を石棉板としたとき、その表面からバーナ表面の金網部までの間隔D(cm)と試片表面温度の関係を図15・6に示す。この表面温度は同図中図の熱電対位置4、5、6、10および11の平均温度で、この時の1、2、3および7、8、9の平均温度は4、5、6のそれらに比べてそれぞれ大約+25°Cおよび-15°Cの差を示した。また、石棉板をDが5.0cm、7.5cmおよび10.0cmで加熱したときの

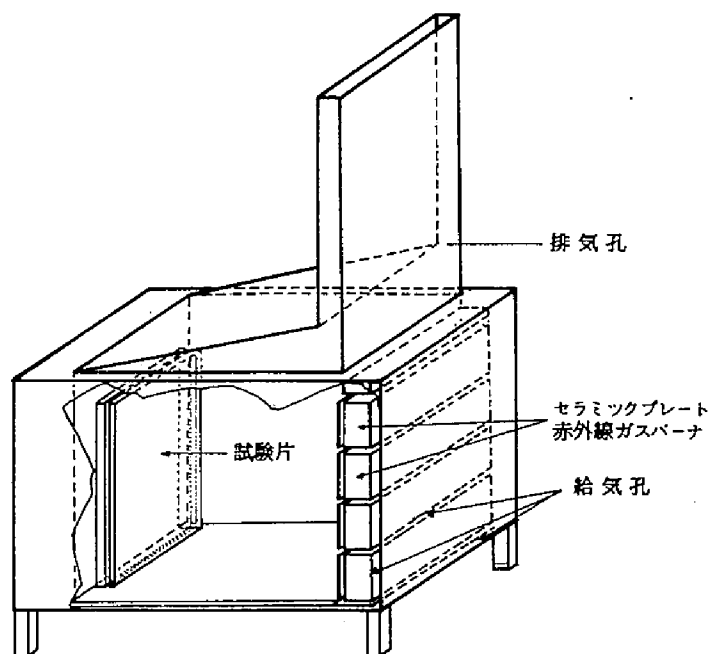


図15・3 赤外線ガス試験炉模式図

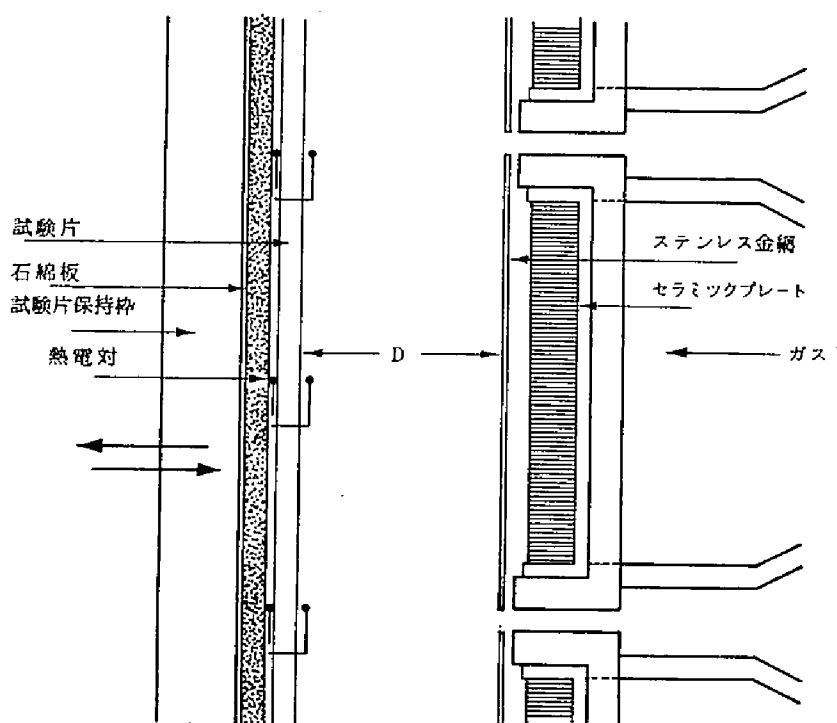


図15・4 試験片保持と熱電対設置位置およびセラミックプレート赤外線バーナ

加熱時間と表面温度、裏面温度および排気温度（図15・7のE点で測定した）の関係は図15・8のようになる。

表15・1 Dとラワン合板の着火温度および着火時間の関係

D, cm	合板表面温度, °C	着 火 時 間
5	395 *** (520) ****	1' 02" 0 *** (1' 21" 8) ****
7.5	390 (530)	1' 39" 5 (1' 44" 5)
10	390 (530)	2' 11" 5 (2' 17" 5)
15	370 (505)	5' 15" 0 (5' 20" 0)
20	385 (495)	19' 13" 0 (19' 18" 0)

図15・9に、Dを5.0 cm、10 cm、15 cmおよび20 cmとして加熱したときの無処理ラワン合板（厚さ5.5 mm、フェノール樹脂接着剤）の表面温度および裏面温度の時間的推移を示す。表15・1には同じ合板についてDと着火時間および着火

* 合板の厚さ 5 mm
** 着火直前の温度で示した
*** 引火温度(時間)
**** 発火温度(時間)

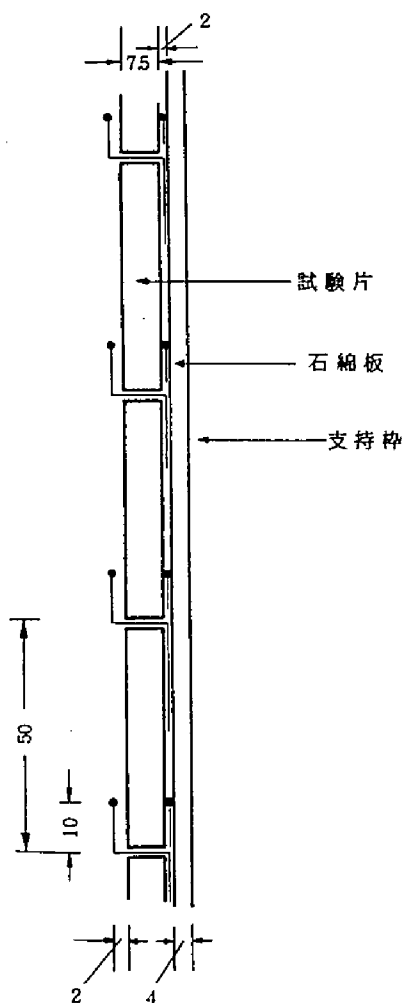


図 15-5 熱電対設置位置

温度の関係を示した。また図 15・10 には同じ合板について D を 5.0 cm としたときおよび JIS A 1321-1970 板の場合の加熱時間と排気温度の関係を示す。

これらによると、ラワン合板は D が 2.0 cm 以下で着火し、その表面温度は着火とともに急激に上昇し、数秒後表面全体が火炎で覆われていわゆるフラッシュ・オーバーの段階に達する。また、裏面温度は表面温度が高くなるに従って上昇し、表面での着火後 2 分でやや急激な上昇を示した。排気温度は、石棉板の場合、加熱時間に関係なくほぼ一定であるのに対し、この合板では着火とともに急激に上昇し、発炎・燃焼の消長に伴って変化する。したがって、排気温度は材料表面の炎の形成とそれに伴う防火上有害な熱気流を評価することができるものと考えられる。このような予備実験の結果に基づき、本実験における加熱条件は、無処理試験片がほぼ 1 分間で着火する D の 5.0 cm をとり、加熱時間を 6 分間とする条件〔A〕、および 1 分 30 秒で着火に至る D = 7.5 cm で加熱時間を 10 分とする条件〔B〕の 2 つをとった。

本実験において、防火性能を判定するための測定項目は次のとおりである。

- (1) 材料の表面温度および裏面温度の時間的推移（測定点は図 15・6 の 4、5、6、10、および 11）
- (2) 着火時間、着火温度、フラッシュ・オーバー開始時間（フラッシュ・オーバーという用語は、本

試験に適用した場合、火炎が試験片表面全体を覆った時点に適用されるのか、あるいは火炎が試験片全表面を覆っている期間に適用されるのか不明確であるので、ここでは、火炎が試験片全表面を覆った時点をもって、フラッシュ・オーバー開始時間と定義した）

- (3) 排気温度
- (4) 残炎、残じんおよび試験後の燃焼残渣量

なお、展炎性、煙濃度およびガス成分の測定は割愛した。

2・3・3 曲げ強度試験

図 15・2 に示す長さ 45 cm、幅 5 cm の試験片を用いた。スパンは 30 cm で第 13 章と同じ方法によ

り曲げ強度を求めた。

2・3・4

吸湿および吸水試験

試片は図 15・2 に示すように長さ 5 cm、幅 5 cm とした。これを減圧下 (1×10^{-2} mmHg 以下)、 85°C の真空乾燥器に入れ 72 時間以上乾燥し、重量が恒量に達したときをもって全乾とし、その長さ (表板の繊維方向)、幅、厚さおよび重量を測定した。

この試片を 20°C 、関係湿度 65 % の恒温恒湿室に 6 ヶ月間静置したものを気乾試片とし、この時の試片の長さ、幅、厚さおよび重量を測定した。

次いで試片を $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ の純水中に水面から 5 cm の深さに、暴露面を上にして水平において 24 時間保持した後、これを取り出して 10 分間垂直に静置して試片表面の水の流去をはかり、さらに表面に付着した過剰

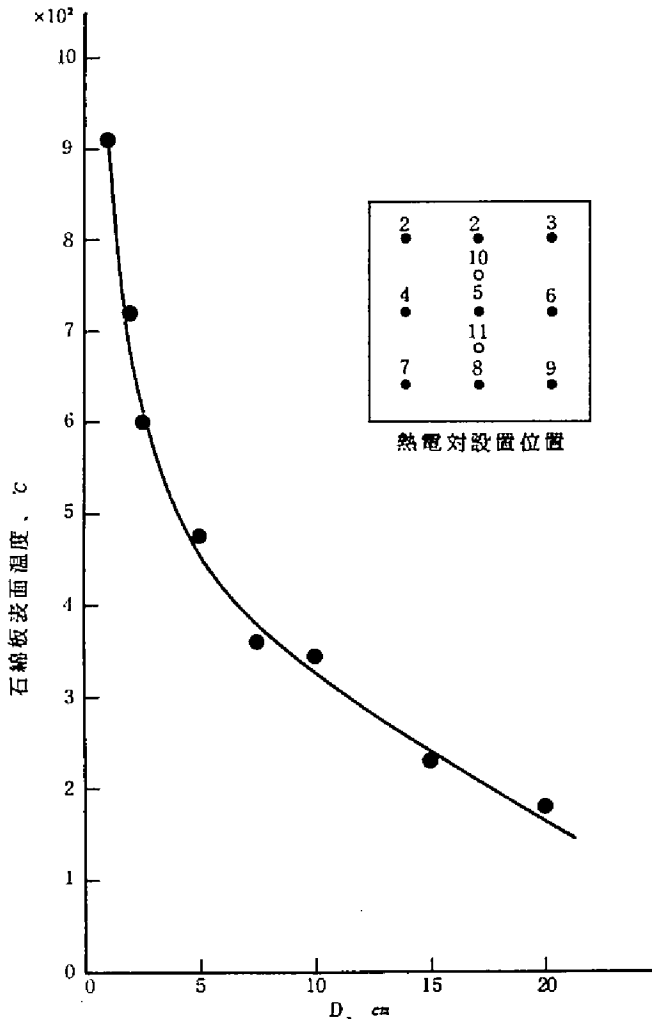


図 15・6 石棉板表面温度と D の関係

の水分を紙タオルで拭きとって飽水試片とし、その長さ、幅、厚さおよび重量をはかった。

全乾時を基準として、それぞれの変化量を測定し、吸湿率、吸水率および膨張率を求めた。それぞれの値は 10 試片の平均値で示した。

2・3・5 釘の保持力

ASTM D 1037-52T に従い以下のように試験した。

試片の寸法は長さ 5 cm、幅 5 cm とし、釘は 6 d を用いた。

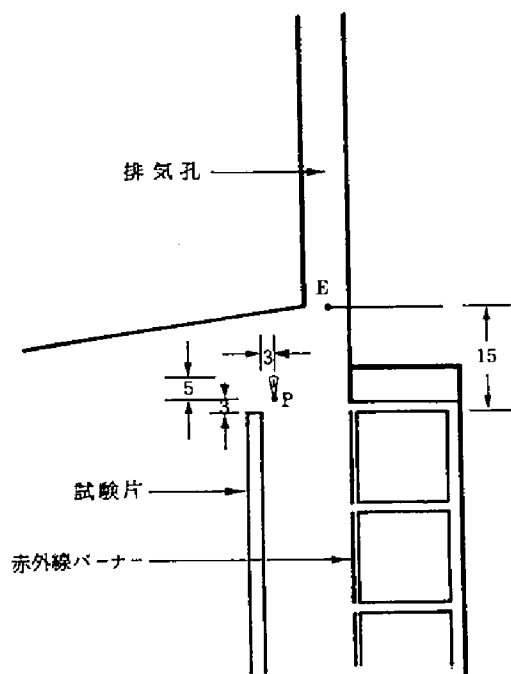


図 15・7 赤外線ガスバーナ試験炉における
排気孔熱電対および口火位置

P : (口火) プロパンガス炎

度に粉碎した。これを用いて防火剤の主要元素である N および P を第 12 章で述べた方法によって定量し、これにより防火剤保持率を計算した。

なお、Ⅳ (パイレソート) 処理の無暴露合板には防火剤の結晶の析出が著しかったので、無暴露合板よりの試料の採取はいずれも表面より約 0.5 mm の部分を除外しておこなった。

2・3・7 熱分析

熱分析は島津製作所製 DT-2B により示差熱分析-熱重量分析の同時測定をおこなった。試料は 2・3・6 において暴露表面から採取したものを 100~150 メッシュにふるいにかけて用いた。なお、これと同様に芯板からも試料を採取して比較に供した。

分析条件は以下のとおりである。

試料量 ; 5.0 mg、標準物質 ; 溶融シリカ、使用セル ; 石英製の円筒セルで高さ 18 mm、直径 5.8 mm
熱電対 ; pt-ptRh (10%)、昇温速度 ; 10°C/min、雰囲気 ; 窒素気流下 (30 mL/min)。

規定の速度に従い釘の長さの半分が試片の表面に残るように打込み、その直後に釘を引抜きその時の最大荷重を保持力 (引抜抵抗) とした。

保持力は気乾状態で測定し、10 試片の平均値で示し、釘の引抜速度は 0.06 in (1.5 cm)/min である。

また、参考のため所定の期間屋外に暴露した合板を支持台よりとりはずす時、合板を支持固定していた釘の錆の状態も観察した。

2・3・6 合板暴露面の防火剤保持率の測定

曲げ強度試験に供した試片の暴露面 (暴露側の表板) の任意の部分より 2 cm × 2 cm の試片をとり、マイクロームで表面から単板厚さの約 70% の部分を切削してとり出し、これを平工製作所製高速振動試料粉碎機 TI-100 型によって 100~300 メッシュの粒

* 接着剤の影響する部分からの採取を避けた。

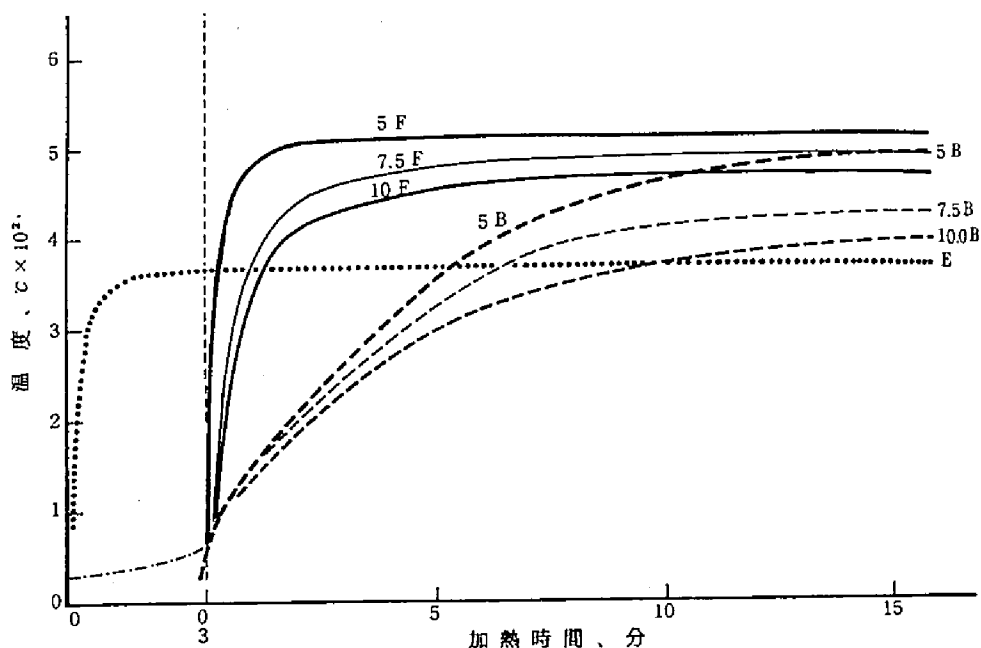


図 15.8 Dと試験片(石棉板)表裏両面温度および排気温度の関係
(图中数字はDの値、F:表面温度、B:裏面温度、E:排気温度)

第3節 結果と考察

3.1 加熱条件(A)による防火性能試験

無処理合板の燃焼挙動については、すでに2.3.2で、厚さ5.5mmの1類合板について述べた。性能試験に用いた合板は2.1.1に述べたように厚さ7.5mmのものである。これを加熱条件(A)によって試験したときの結果を示すと表15.2～5のようになる。

これらの結果によると無暴露の処理合板では、パイレソート処理を除いていずれも着火燃焼はなく高度の防火性能をもっているものと判断される。一方、暴露した処理合板では、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MPAC}$ 処理を除いて、いずれも1年間の暴露で着火、燃焼があり、暴露による防火性能の低下が認められた。以下これらについて詳述する。

3.1.1 着火時間

表14.2に無暴露合板および暴露合板の着火時間を示す。これによると、無処理合板の無暴露では1分15秒であるが、屋外暴露によって遅れを生じ、この遅れは暴露期間が長い程著しくなり、3年間暴露の合板は約1分間の遅れを示した。なお、南北暴露面の着火時間の相異は顕著ではない。

処理合板では、無暴露の場合、大約2分で著しい炭化を生ずるが、パイレソート処理を除いていずれも着火は認められなかった。パイレソート処理合板では表面に結晶の析出があるにも拘らず大約2分で着火し、無処理合板に比べてわずかな遅れが認められたに過ぎず、AWPAが主張するような着火抑制効果は認められなかった。

一方、暴露された合板では、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理を除いて、1年間の暴露により、1分30秒～5分30秒の加熱で白煙様のきわめて弱い発炎ではあるが着火して燃焼を拡大し、着火、発炎燃焼に対する抑制作用の低下が認められる。これらの着火遅れは、無処理合板とは反対に、暴露期間が長くなるに従い短縮され、3年間の暴露によって無暴露の無処理合板と同程度の遅れを示すにすぎなくなる。南北暴露面を比較すると、北面において南面よりもやや早期に着火おくれの短縮がみられ、とくにミナリス処理合板ではそ

表15・2 屋外暴露された合板の着火時間
(加熱条件：(A))

処 理	暴露面	暴 露 期 間 (年)			
		0	1	2	3
無処理	N	1' 15"	1' 30"	2' 00"	2' 15"
	S		1' 20"	1' 40"	2' 10"
I	N	—	2' 08"	1' 30"	1' 40"
	S		2' 18"	2' 00"	1' 38"
II	N	—	5' 09"	2' 40"	1' 50"
	S		5' 12"	3' 37"	1' 48"
III	N	—	1' 35"	1' 55"	1' 30"
	S		5' 32"	2' 50"	1' 48"
IV	N	2' 05"	2' 08"	2' 05"	1' 55"
	S		2' 15"	2' 10"	2' 00"
V	N	—	—	—	—
	S		—	—	—

表15・3 屋外暴露された合板のフラッシュ・オーバー開始時間(加熱条件：A)

処 理	暴露面	暴 露 期 間 (年)			
		0	1	2	3
無処理	N	1' 50"	1' 40"	2' 20"	2' 30"
	S		1' 40"	2' 10"	2' 25"
I	N	—	2' 21"	2' 40"	2' 19"
	S		2' 25"	2' 40"	2' 20"
II	N	—	5' 30"	4' 15"	2' 10"
	S		5' 58"	5' 00"	2' 20"
III	N	—	—	2' 15"	2' 10"
	S		—	3' 05"	2' 40"
IV	N	3' 15"	2' 58"	2' 45"	2' 10"
	S		3' 00"	2' 55"	2' 45"
V	N	—	—	—	—
	S		—	—	—

の差が顕著である。しかしこの差異は暴露期間が3年となるとほとんど消失する。

$H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理合板では、後述するように表面温度は木材の着火温度を越えるが、3年間の屋外暴露によっても着火はなく、高度の耐候性のあることが認められた。

3・1・2 フラッシュ・オーバー

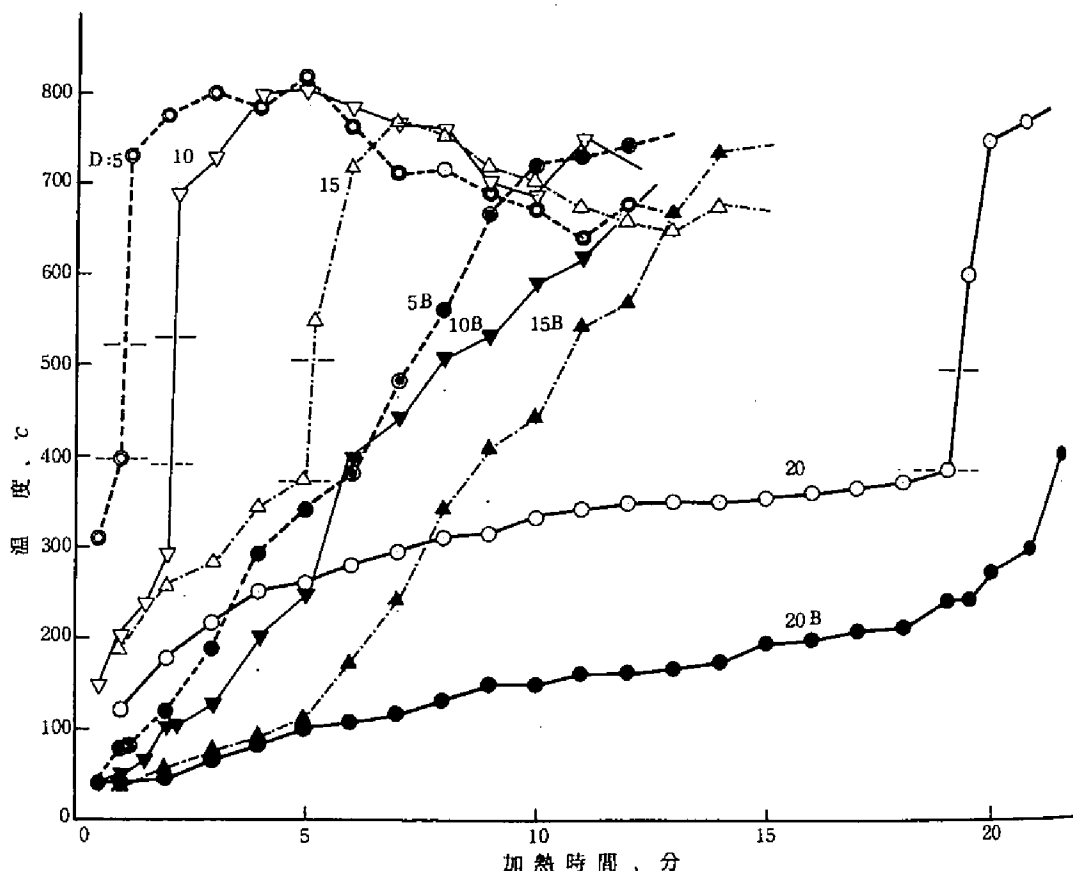


図15.9、種々のDで加熱したときの無処理ラワン合板の表面および裏面温度と加熱時間の関係
(図中の数字はD(=)を示し、裏面温度はBを付して示した)

無処理および処理合板のフラッシュ・オーバー開始時間と屋外暴露期間の関係を表15.3に示した。無暴露の無処理合板では着火後約30秒でフラッシュ・オーバーの段階に達し、その後激しい燃焼を約3～5分間維持した。このフラッシュ・オーバー開始時間は着火時間と同様暴露期間が長くなる程遅れを示した。南北の暴露面によるフラッシュ・オーバー開始時間の相異は顕著でなく、2年および3年の北面にわずかな遅れが認められたにすぎない。

無暴露の処理合板ではパイレスートに着火後1分でフラッシュ・オーバーが認められた。暴露された合板では、 H_3PO_4 ・MFAC処理合板および1年間暴露されたミナリス処理合板を除いて、いずれも着火後フラッシュ・オーバーに達し、暴露期間が長い程その開始時間は短縮された。また、暴露期間1～2年の範囲ではリン酸ジグアニジン処理合板のフラッシュ・オーバー開始の遅れが大であったが、3年を経過すると処理による差は、 H_3PO_4 ・MFAC処理を除いて、ほとんどなくなった。

3.1.3 表面温度

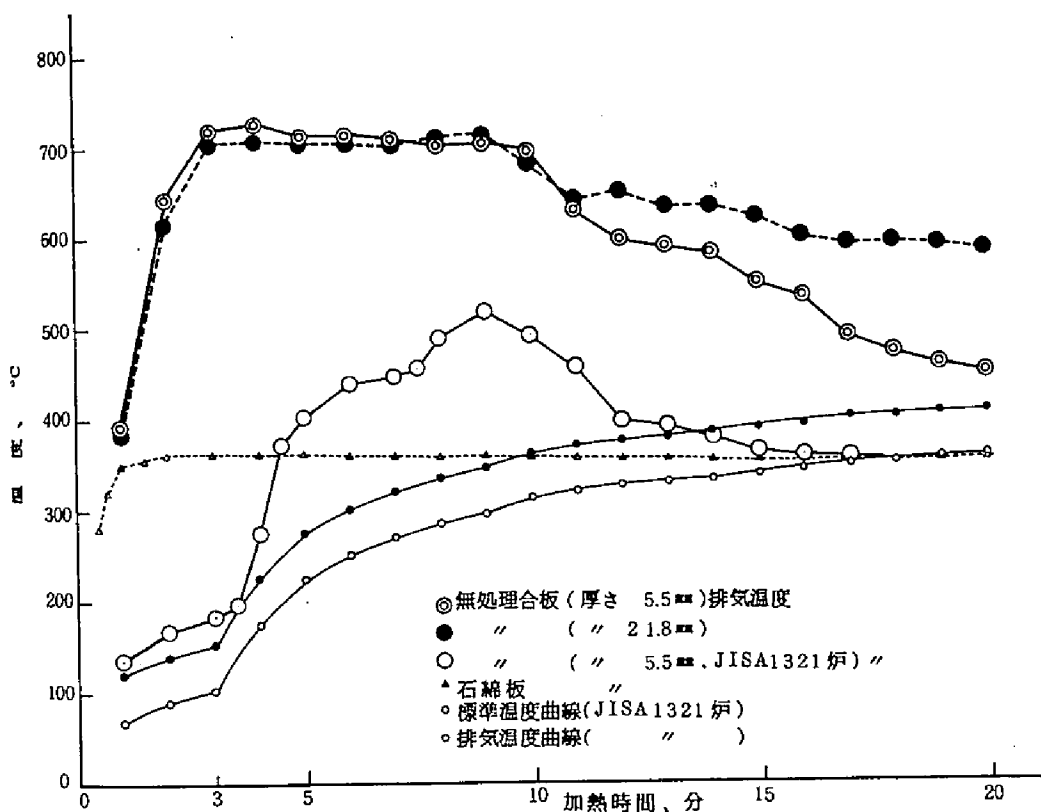


図15・10 赤外線ガス炉による合板および石棉板の排気温度と加熱時間の関係

無暴露合板の加熱開始後7分間の表面温度変化を図15・11に示す。これによると、無暴露合板の場合、着火直後の燃焼初期では緩慢な温度上昇が認められ、フラッシュ・オーバーに達すると温度もまた大約800°Cまで急上昇する。この温度は加熱終了後も約6分間維持された。同様に着火のみられたパイレスート処理合板の温度は、着火前後ともに無暴露合板の表面温度より高温側にあり、とくに後者すなわちフラッシュ・オーバーに達した後の表面温度は大約850～900°Cを維持する。加熱終了後は、残炎により大約800°Cを3～4分間持続した。

これに対し、その他の防火処理合板の表面温度は一般に加熱開始後大約1分30秒前後でいずれも木材の着火温度をこえ、その温度は2分以後は飽和する傾向を示した。また、これらの表面温度は単一防火剤で処理した場合の方が複合防火剤のミナリスや H_3PO_4 ・MFAC処理合板より低く無暴露合板の防火性能を表面温度のみで評価すると $(NH_4)_2HPO_4 > (NH_2C(NH)NH_2)_2 \cdot H_3PO_4 > \text{ミナリス} \geq H_3PO_4 \cdot \text{MFAC} > \text{パイレスートの順となる。}$

次いで、北面に向けて暴露した合板の表面温度と加熱時間の関係を図15・12～14に示す。こ

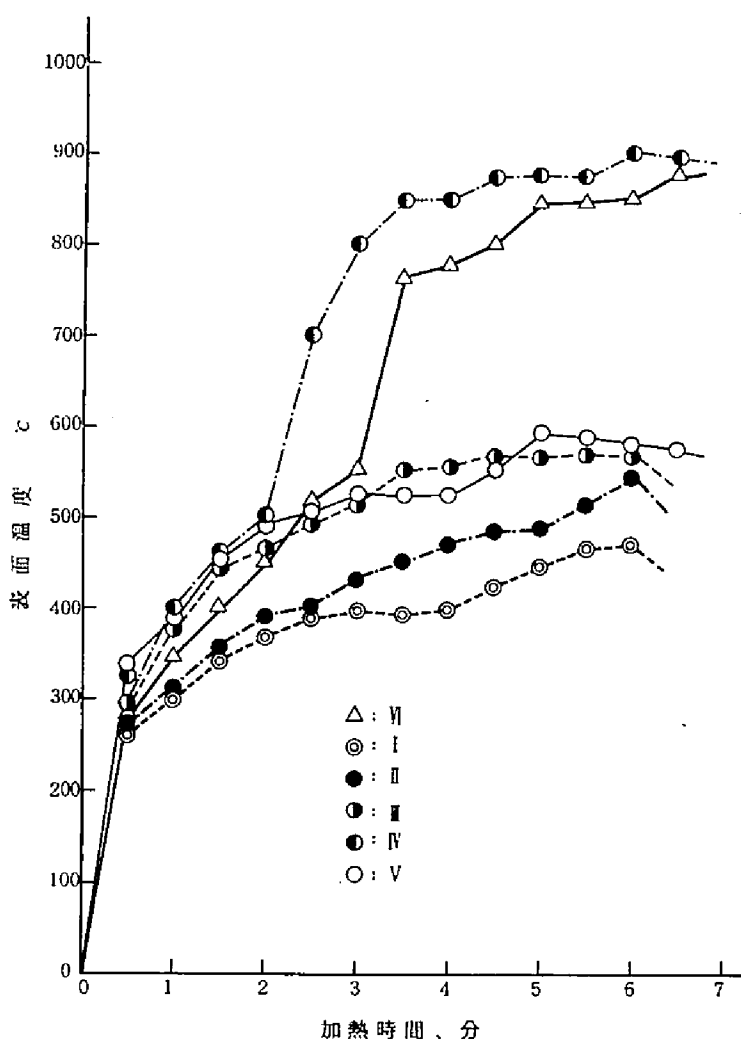


図15.11、無暴露合板の表面温度と加熱時間の関係

してはじめて急激な上昇を示した。これは前節の着火時間、フラッシュ・オーバー開始時間の遅れともよく符合する。これに対し、ミナリスおよびパイレスート処理合板の表面温度はいずれも無処理合板のそれより高温を維持した。

$H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理合板の表面温度と加熱時間の関係は、暴露期間3年までの範囲では経年変化はほとんどなく無暴露のそれとほぼ同様で、加熱開始後1分30秒で350°C、3分で400°C、4分で430~450°Cに達して木材の着火温度を越えるが、これ以上の上昇は認められない。

3.1.4 表面温度

れらによると、無処理合板の場合、無暴露に比べ、表面温度の上昇はやゝ早い、表面温度の時間的変化は無暴露とは同様で、ひとたび着火するとフラッシュ・オーバーに達し激しく燃焼することがわかる。

処理合板の場合、ミナリス処理1年暴露および $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理以外の合板の表面温度はいずれも着火してフラッシュ・オーバーに達することにより800~900°Cの高温に達した。なお、 $(NH_4)_2HPO_4$ および $[NH_2C(NH)NH_2]_2H_3PO_4$ で処理された合板の加熱試験前半では、それらの表面温度は無処理合板より低温側にあり、とくに後者の場合、加熱開始後約5分を経過

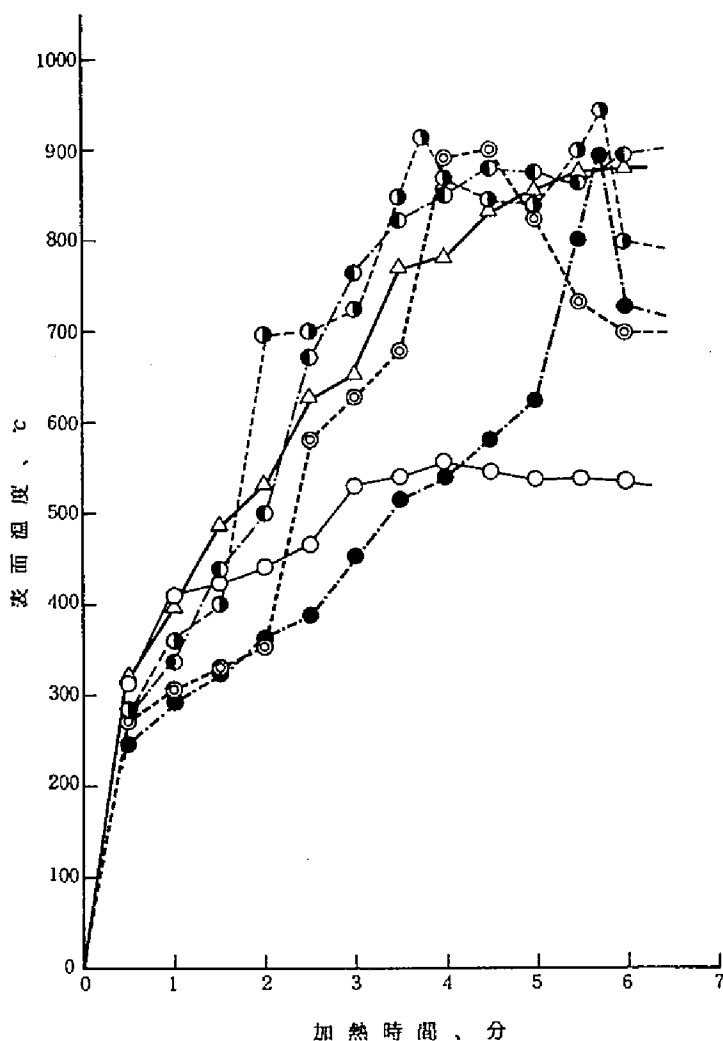


図15・12、1年間屋外暴露された合板の表面温度と加熱時間の関係

で、加熱終了時までに火災危険温度に到達するものはなかった。なお、着火およびフラッシュ・オーバーの認められたパイレスート処理合板の裏面温度は加熱終了後ようやく火災危険温度を越え以後さらにその上昇が認められた。これらの合板は、 H_3PO_4 ・MPAC処理を除いて、暴露によって、前述のように着火ないしフラッシュ・オーバーを示すようになることに対応して裏面温度にも急激な上昇が認められる。これらのうち、1年間暴露試片はいずれも加熱6分後に火災危険温度をこえた。なかでも $[NH_2C(NH)NH_2]_2H_3PO_4$ およびパイレスート処理ではその後の温度上昇が著しい。また、2年および3年間暴露したこれらの合板では、無処理合板と同様の急激な上昇が認められ、いずれも加熱開始後約4分で火災危険温度をこえ、加熱終了時までに $550^{\circ}C$ 以上に達するこ

前節と同一試片で測定した裏面温度と加熱時間の関係を図15・15～17に示す。これらによると、無暴露の無処理合板の裏面温度は表面着火後大約2分30秒からやや急激な上昇をし、4分30秒で火災危険温度¹⁶⁾を越え、加熱終了後かえって急激な上昇を示した。また、2・3・2で述べた厚さ5.5mmの合板に比べ本試片の温度上昇には約30秒の遅れが認められたが、温度一時間曲線はほぼ同様なパターンを示した。暴露の影響は、裏面温度においても表面温度と同様上昇開始時間ないし任意の一定温度に到達する時間の様な短縮にみられる。

無暴露の処理合板の裏面温度の上昇は緩慢

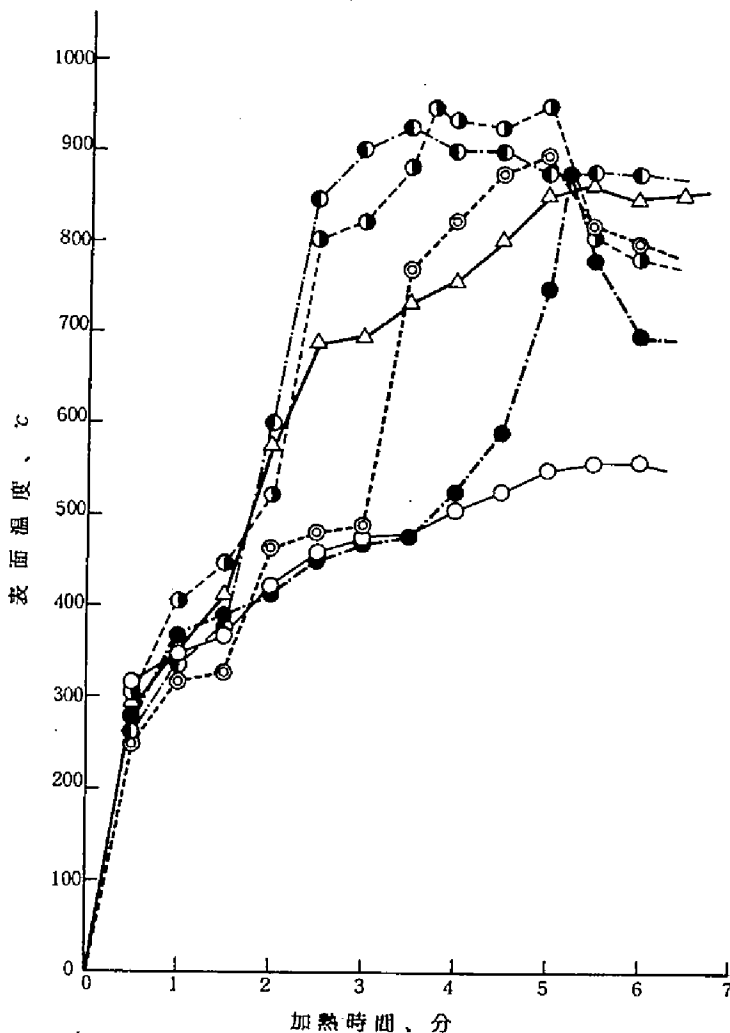


図15・13、2年間屋外暴露された合板の表面温度と加熱時間の関係

一方、無処理合板の排気温度は着火とともに急速に上昇し、フラッシュ・オーバーとともに650°Cに達して、以後発炎燃焼による高温を持続した。また、加熱終了後においても激しい残炎によると考えられる500°C前後の高温が認められた。これに対し、パイレソート処理合板の排気温度は、加熱開始後2分までは他の処理合板より低温を維持し、着火がおこると比較的緩慢に上昇しながら、フラッシュ・オーバーに達する。しかし、この時の最高温度は580°Cにとどまり、この温度は残炎により1分30秒持続し、消炎と同時に急速に低下した。

次いで、1年間屋外暴露した合板の排気温度と加熱時間の関係を図15・19に示す。これによる

とが認められた。

これらに対し、 H_3PO_4 ・MFAC処理合板の表面温度の上昇は3年間の暴露によっても無暴露のそれに比較してほとんど差異がなく、いずれも加熱終了時にいてなお160°C前後にとどまった。

3・1・5 排気温度

前節と同一無暴露試片の排気温度と加熱時間の関係を図15・18に示す。これによると、無暴露合板の場合、着火およびフラッシュ・オーバーの認められた無処理合板およびパイレソート処理合板を除く、処理合板を加熱したときの排気温度は加熱開始後30秒で400~430°Cに達し、加熱終了時までこの温度は持続され、加熱終了とともに急速に低下する。

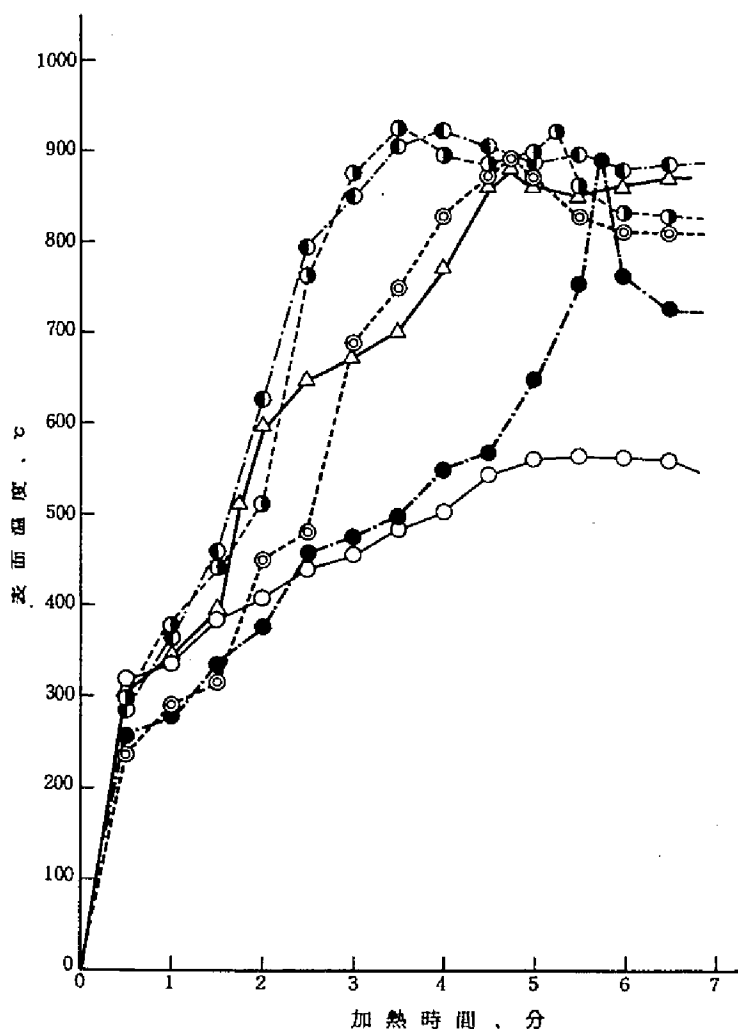


図15・14、3年間屋外暴露された合板の表面温度と加熱時間の関係

後着火およびフラッシュ・オーバーにより540°Cの温度に達する。パイレソート処理合板にも着火およびフラッシュ・オーバーはあるが火災が短かく排気温度は、ミナリス処理合板と同様500°Cをこえなかった。このように、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ およびミナリス以外の防火剤で処理された合板を1年間暴露した場合、加熱試験によって着火およびフラッシュ・オーバーを生ずるが、排気温度は無処理に比べていずれも低く、発炎燃焼に対する抑制効果をかなり残している。

$H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理合板の排気温度は、30秒の加熱で380°C、2分間で520°Cとなるが、加熱中はこれ以上の高温を示すことなく合板表面での発炎燃焼のないことに対応する。

図15・20に2年間暴露合板の排気温度—加熱時間曲線を示す。

と無処理合板の排気温度は着火後急激に上昇し、フラッシュ・オーバーに達すると650°Cを保ち、激しい発炎燃焼のあることを示している。

これに対し、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 以外の防火剤で処理された合板のうち、 $(NH_4)_2HPO_4$ 処理合板の排気温度は着火により上昇して、フラッシュ・オーバー開始時間で610°Cに達し、加熱中は550°Cの温度を維持するが、無処理合板のそれに比べて大約150°C低く、その発炎燃焼がかなり抑制されていることを示している。また、 $[NH_2C(NH)NH_2]_2$ H_3PO_4 処理合板の排気温度は加熱開始後2分で500°Cに達するが、約5分のおくれの

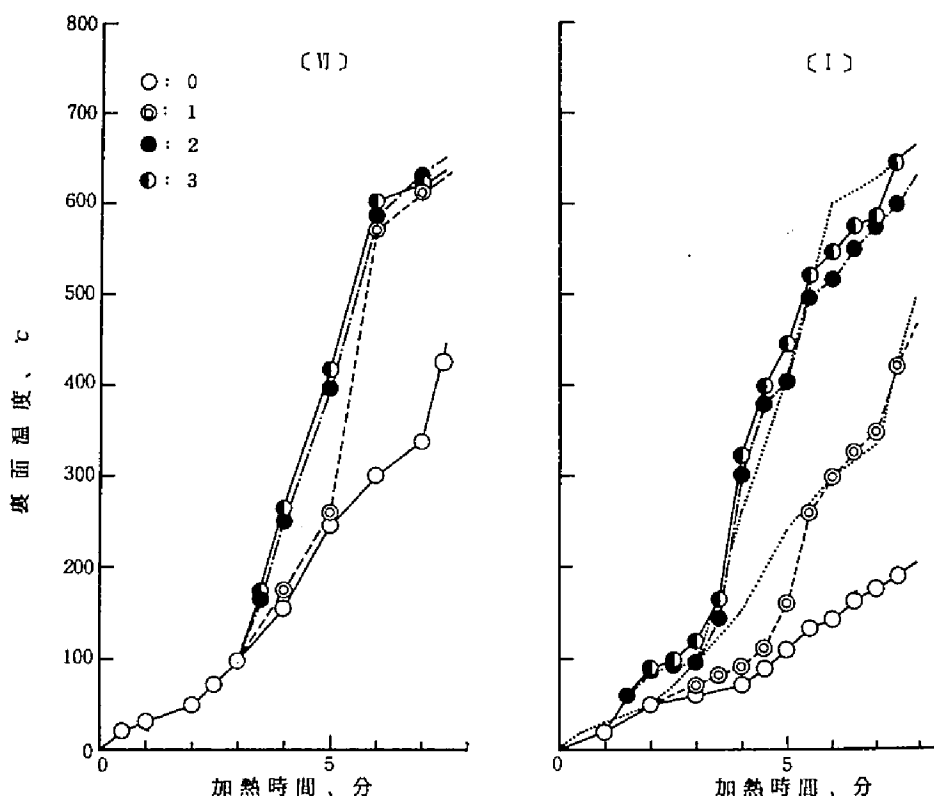


図15-15、無処理合板〔V〕および $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 処理合板〔I〕の裏面温度と加熱時間の関係（図中記号に付した数字は暴露期間を示す）

これによると、無処理合板および $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 以外で処理された合板の排気温度は加熱開始後30秒で大約 400°C に達し、着火とともに急速に上昇し、フラッシュ・オーバー以後の発炎燃焼では、暴露1年の合板より大約 100°C 高い 600°C を示した。また、 $(\text{NH}_2\text{C}(\text{NE})\text{NH}_2)_2\text{H}_3\text{PO}_4$ 処理合板の排気温度の急上昇は、暴露1年の場合に比べて顕著となったことが認められる。このように暴露による防火性能の低下は明らかで、また、3・1・3で述べたように表面温度が無処理合板に対してほとんど差異のなくなった段階においても排気温度はなお無処理のそれをこえていない。このことは、芯板および表板における残留防火剤の作用によるものと考えねばならない。

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理合板の排気温度は加熱開始後30秒で 370°C に達するが、加熱中 420°C をこえることがなく、温度—時間曲線は無暴露合板および1年暴露合板のそれとほぼ同様である。

以上の結果より、合板の排気温度の最高値および温度—時間曲線の描く面積によって比較すると、いずれの比較においても、暴露1年では $\text{V} < \text{IV} < \text{III} < \text{II} < \text{I} < \text{VI}$ 、また2年では $\text{V} < \text{II} < \text{III} < \text{I} < \text{IV} < \text{VI}$ の順となり、I～IVの防火剤とVすなわち $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ との差が暴露によって顕著となる。

表15・4 屋外暴露された合板の残炎時間
(加熱条件: A)

処 理	暴露面	暴 露 期 間 (年)			
		0	1	2	3
無処理	N	4' 05''	3' 30''	3' 45''	4' 50''
	S		3' 50''	4' 05''	4' 45''
I	N	0	40''	31''	50''
	S		60''	1' 20''	32''
II	N	0	20''	12''	1' 25''
	S		1' 50''	2' 15''	60''
III	N	0	38''	2' 58''	40''
	S		50''	1' 30''	1' 20''
IV	N	1' 37''	2' 05''	3' 43''	2' 58''
	S		1' 58''	3' 55''	3' 25''
V	N	0	0	0	0
	S		0	0	0

表15・5 屋外暴露された合板の残じん時間
(加熱条件: A)

処 理	暴露面	暴 露 期 間 (年)			
		0	1	2	3
無処理	N	∞	∞	∞	∞
	S		∞	∞	∞
I	N	0	5''	5''	50''
	S		4''	5''	15''
II	N	0	18''	2' 24''	2' 18''
	S		0	2' 40''	20''
III	N	0	50''	1' 30''	1' 50''
	S		25''	1' 05''	1' 35''
IV	N	2' 30''	3' 20''	3' 21''	5' 35''
	S		2' 48''	3' 05''	3' 20''
V	N	0	0	0	0
	S		0	0	0

時間の間に一定の関係を認めることはできなかった。これらの処理合板中、南面に暴露した合板の残炎は、無処理の場合と同様北面に向けて暴露した合板のそれより大きな値を示した。

次いで、上述試片の残じん時間と暴露の関係を表15・5に示す。無処理合板では上述の残炎の後40分以上の残じんを維持して灰化し、暴露の有無および暴露面による残じんの差異はとくに認められなかった。

3・1・6 残炎および残じん

暴露期間が0～3年の合板の残炎時間を表15・4に示す。これによると、無暴露の無処理合板では4分50秒の激しい残炎がある。また、暴露合板の残炎は、1年間暴露の場合、無暴露に比べて約 $\frac{1}{3}$ の短縮が認められるが、その後はかえって延長し、3年暴露では無暴露合板の残炎とほぼ同程度となった。なお、1年および2年南面に暴露した合板の残炎は北面暴露のそれに比較してわずかに大きな値を示したが、3年暴露合板では暴露面の相異による残炎の差異はほとんどなかった。

無暴露の処理合板の場合、パイレスートのみに残炎が認められた。パイレスート処理合板は前節で述べた排気温度にわずかな影響をおよぼす程度の残炎が認められた。また、暴露された処理合板の残炎は、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理を除き、いずれも認められ、残炎燃焼に対する抑制作用の低下を示しているが、暴露期間と残炎

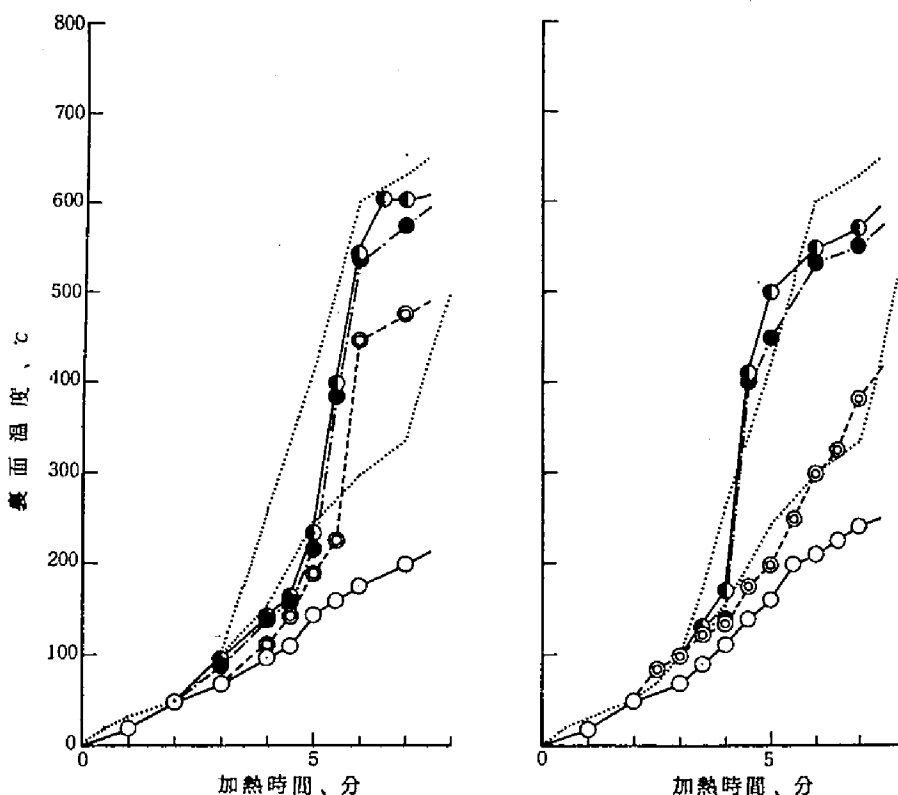


図15・16、 $[(\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2)_2\text{H}_3\text{PO}_4]$ 処理合板 (I) およびミナリス処理合板 (II) の
裏面温度と加熱時間の関係(図中の破線は無処理の裏面温度を示す)

表 15・6 屋外暴露された合板の着火時間(加熱条件:B)

処 理	暴露面	暴 露 期 間 (年)			
		0	1	2	3
無処理	N	1' 38"	1' 58"	2' 10"	2' 32"
	S		1' 50"	2' 17"	2' 20"
I	N	—*	7' 46"	5' 38"	5' 20"
	S		7' 50"	6' 25"	5' 37"
II	N	—	9' 39"	6' 37"	6' 06"
	S		9' 08"	7' 01"	6' 06"
III	N	—	9' 17"	7' 31"	7' 14"
	S		— "	7' 36"	7' 30"
IV	N	—	6' 02"	4' 34"	3' 50"
	S		6' 08"	6' 05"	4' 38"
V	N	—	—	—	—
	S		—	—	—

*—; 無着火

処理合板では、無暴露の場合パイレスート処理を除いて残じんがなく、その防火剤に期待される防じん性能を十分保持していることが認められる。このパイレスートに防じん性能のないことは第6章の結果とも符合する。これに対し、暴露合板では、 H_3PO_4 ・MFAC処理を除いて残じんを生じ、一般に暴露期間が長い程防じん性能は低下の傾向が認められた。しかしながら、

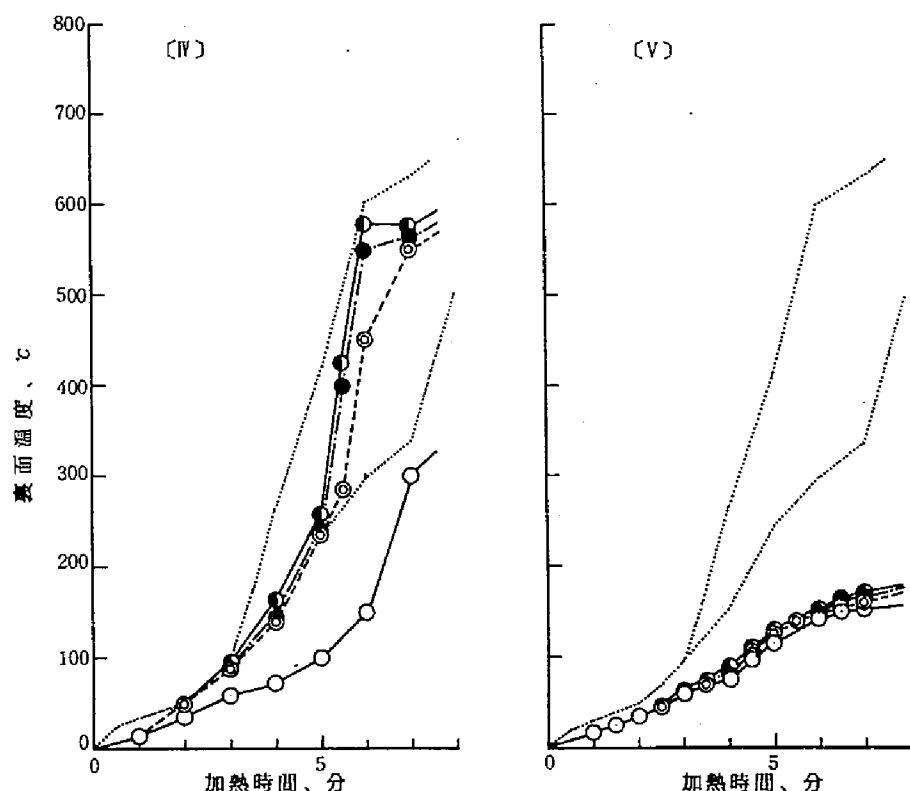


図15・17、パイレスート処理合板(Ⅳ)およびH₃PO₄・MFAC処理合板(Ⅴ)の表面温度と加熱時間の関係(図中の破線は無処理合板の表面温度を示す)

表15・7 屋外暴露された合板のフラッシュ・オーバー開始時間(加熱条件:B) それらは3年を経過

処 理	暴露面	暴 露 期 間 (年)			
		0	1	2	3
無処理	N	2' 06"	2' 25"	2' 15"	2' 35"
	S		2' 08"	2' 18"	2' 22"
I	N	—*	7' 50"	5' 40"	5' 22"
	S		—	6' 28"	5' 40"
II	N	—	—	—	6' 01"
	S		—	—	6' 08"
III	N	—	—	—	7' 29"
	S		—	—	7' 41"
IV	N	—	—	—	—
	S		—	—	—
V	N	—	—	—	—
	S		—	—	—

* — : フラッシュ・オーバーなし

してもなお防じん性を保持し、中でも(NH₄)₂HPO₄処理合板の防じん性能の低下は緩慢であった。

3・2 加熱条件(B)による防火性能試験

3・2・1 着火時間

無暴露および暴露合板の着火時間を表15・6に示す。無処理合板の着火は、無暴露、

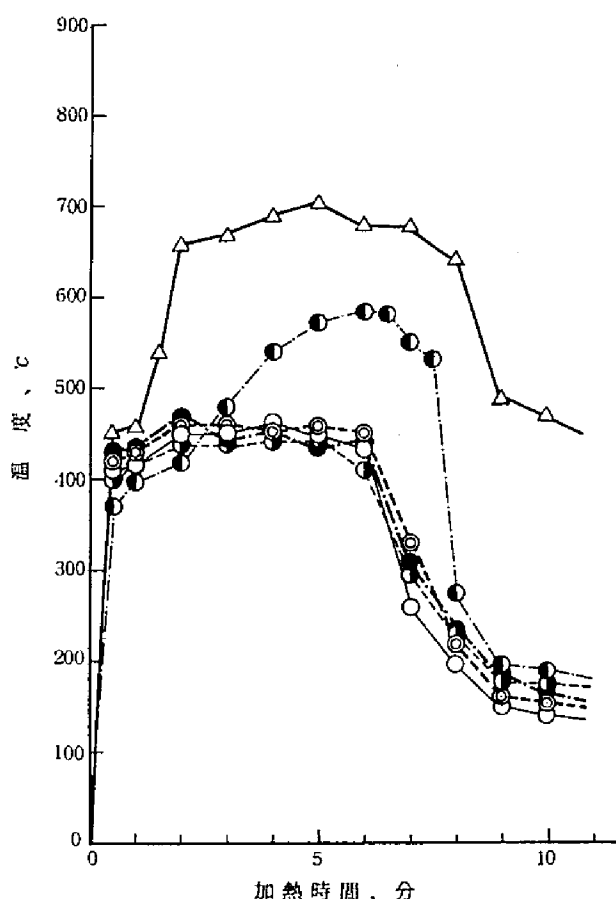


図15・18、無暴露合板の排気温度と加熱時間の関係
(記号は図15・11に同じ)

暴露ともに加熱条件(A)のそれより20～60秒の遅れを示し、(A)に比較して加熱条件が緩和されていることがわかる。着火は無暴露合板において1分38秒で、屋外暴露によって(A)と同様な遅れを生じた。

処理合板では、無暴露の場合(A)において激しい発炎燃焼を示したパイレスート処理を含めていずれにも着火はなかった。一方、暴露された合板では、1年暴露のミナリス処理および $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理を除いていずれにも着火が認められたが、無処理合板に比べて着火に要する時間は長く、この着火遅れは(A)におけると同様に暴露期間が長い程短縮されている。

また、暴露面の相異による着火時間の差は(A)とほぼ同じであった。

3・2・2 フラッシュ・オーバー

3・2・1と同一試片のフラッシュ・オーバー開始時間を表15・7に示す。これによると、無暴露合板でフラッシュ・オーバーのおこるのは無処理のみであり、着火からフラッシュ・オーバーに要する時間は約30秒で(A)とほぼ同じであった。無処理合板のフラッシュ・オーバー開始時間は、着火時間と同様、暴露期間が長い程遅れを示したが、着火からフラッシュ・オーバーに要する時間は(A)と異なり、暴露によって短縮された。暴露面の相違によるフラッシュ・オーバー開始時間の差異としては、暴露1年および3年において南面が北面に比べてやや遅れるようであるが一般的傾向とみなし得るか否かは疑問である。

無暴露の処理合板では着火がなくフラッシュ・オーバーの段階に到達することはないが、暴露によって一部の試片にフラッシュ・オーバーが認められた。この結果は(A)においてほとんどの試片にフ

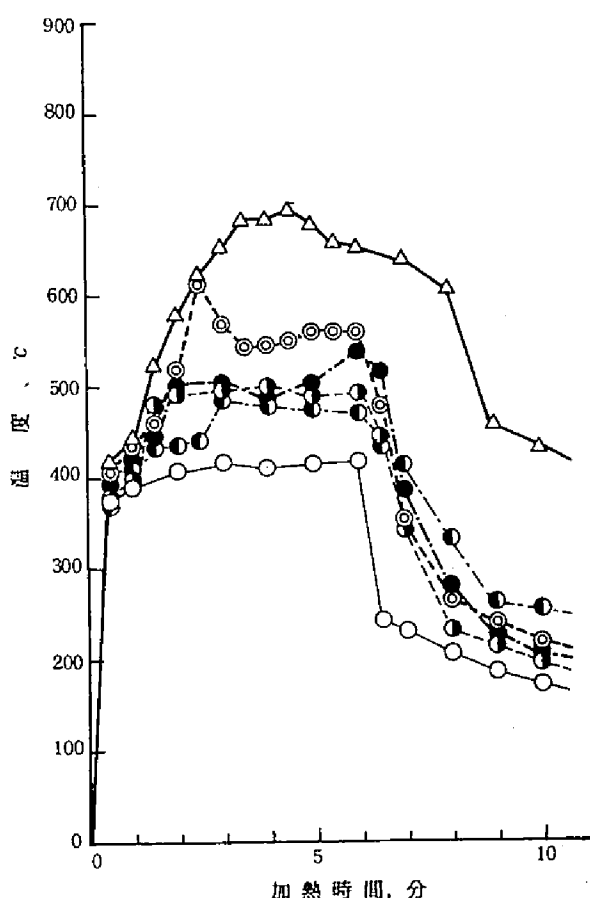


図15-19、1年間暴露合板の排気温度と加熱時間の関係

表面において激しい発炎燃焼が持続される間維持され、(A)で試験した結果と同様な経過をたどった。これに対し、処理合板では着火、フラッシュ・オーバーがなく表面温度の急な上昇はない。(A)で加熱したときに比べて、表面温度の上昇は緩慢で、合板表面における温度は加熱開始後5分で300～400°C、10分ではいずれも500°Cをこえている。この最高温度自体いずれも(A)において着火のない場合とほぼ同程度である。

次に、1年および2年暴露合板の表面温度と加熱時間の関係を図15-22および23に示す。これらによると無処理合板の表面温度は無暴露とほぼ同様な経過を示した。

処理合板の表面温度の上昇は無暴露に比較するとやや急で、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理を除いて、暴露1年においていずれも最高値は650°Cをこえたが、(A)の場合と異なり、その上昇は緩慢で、 $(NH_2C(NH)NH_2)_2H_3PO_4$ 処理を除き、フラッシュ・オーバーをひきおこした $(NH_4)_2HPO_4$

ラッシュ・オーバーが認められたことと大いに相異するところであり、とくにパイレスート処理合板はすでに無暴露の段階でフラッシュ・オーバーを示したにも拘らず、この試験では暴露3年に至るまでそれを示さない。その他の処理においては、フラッシュ・オーバーをひきおこすに至る暴露期間が多少とも延長されるという結果になっている。ただし、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理合板が3年の暴露によってもフラッシュ・オーバーに至らないことは(A)の場合と同様である。

3・2・3 表面温度

無暴露合板の加熱による表面温度の変化を図15-21に示す。これによると無処理合板の表面温度は着火によって上昇し、フラッシュ・オーバーに達すると約800°Cまで急速に上昇する。この温度は、

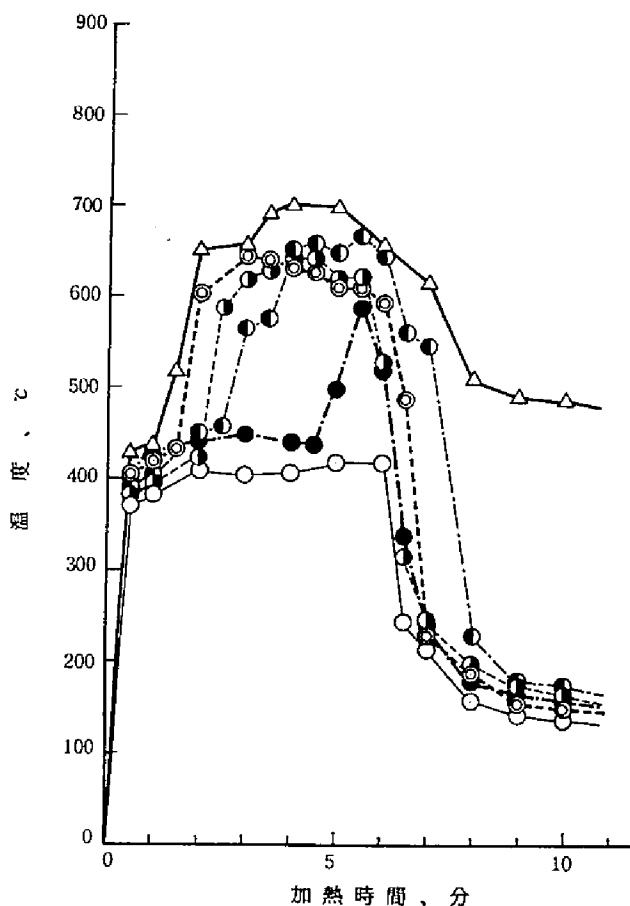


図15・20、2年間暴露合板の排気温度と加熱時間の関係

$H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理合板の表面温度は暴露1年では無暴露とはほぼ同様の推移を示したが、暴露2年において最高温度は無暴露の合板および(A)により試験された暴露および無暴露の合板のいずれに比べても約 $100^{\circ}C$ 高い $650^{\circ}C$ という高温に着火のないまゝ到達する。このような複雑さは(A)においてみられなかったものであり、(B)の加熱条件にあっては、防火性能を表面温度のみで評価することはむづかしいと考えられる。

暴露期間が3年の結果については、ミナリス処理合板にフラッシュ・オーバーによる温度上昇のあったほかは、表面温度と加熱時間の関係は暴露2年とはほぼ同様であったので、とくに図示することは省略した。

3・2・4 表面温度

処理合板をも含めて、無処理合板より高い温度に達するとはなかった。これらのうちパイレソートで処理された合板は暴露1年、2年とも、加熱開始後5分でフラッシュ・オーバーにみられるような温度上昇を示すが $[NH_2C(NH)NH_2]_2 \cdot H_3PO_4$ 処理を除いていずれの処理合板にも無処理合板より高温を示すものはなかった。 $[NH_2C(NH)NH_2]_2 \cdot H_3PO_4$ 処理合板もまたフラッシュ・オーバーを全く示さないが加熱開始後5分で急な温度上昇があり、11分で無処理合板よりわずかに高温の $815^{\circ}C$ にまで達した。また、ミナリス処理では暴露2年においてはじめて着火するが、着火に7分30秒を要し、着火後の温度上昇もまた顕著ではなく、着火のない $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理より低温を維持した。

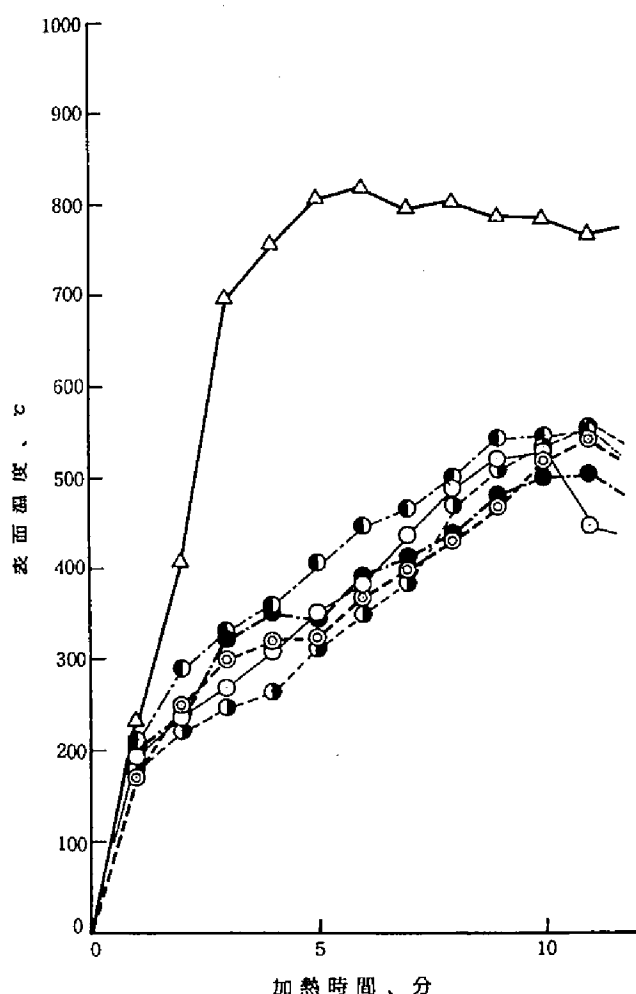


図15・21、無暴露合板の表面温度と加熱時間の関係（記号は図15・11に同じ）

図15・24～29は前節の表面温度と同時に測定した裏面温度の推移である。これらによると、無暴露の無処理合板の裏面温度の上昇は（A）に比べてわずかに遅れを示し、加熱6分で火災危険温度をこえ、7分より急となって、加熱10～11分では表面温度とほぼ同様な火災温度に到達し、激しい燃焼のあることを示している。暴露によって加熱3～7分間の温度上昇はやゝ急激となるかわりに7分以後の急上昇はなく、9分以後の温度には暴露の影響がほとんどみられず、また無暴露の場合と同様、10～11分で表面温度にほぼ等しくなる。ただし、（A）の場合に比べると、この温度上昇もまたやゝ緩慢である。

無暴露の処理合板では加熱開始後5分までは（A）の約 $\frac{1}{2}$ の温度上昇であり、また着火、燃焼はなかったが、

$[\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2]_2\text{H}_3\text{PO}_4$ 処理合板では加熱7分で、パイレソートでは8分、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 処理合板では11分で火災危険温度を越えた。ミナリスおよび $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ で処理された合板の裏面温度は加熱11分の範囲ではそれぞれ 250°C および 270°C の高温を示した。

暴露した処理合板の場合、加熱開始後5分間における裏面温度の上昇はいずれも（A）のそれに比べてかなり緩慢であるが、無暴露合板に比較して加熱5分以後では急激となり大約7分を経過すると火災危険温度をこえる。3年間暴露された処理合板において加熱開始後11分の裏面温度は、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理では 415°C となって最も低く、ついでその他の処理合板において $540 \sim 600^\circ\text{C}$ と高く、無処理合板ではさらに高い 800°C に到達する。したがって、処理合板における燃焼の抑制は明らかであるが、裏面温度を火災危険温度に限定して評価すると、着火、燃焼のない

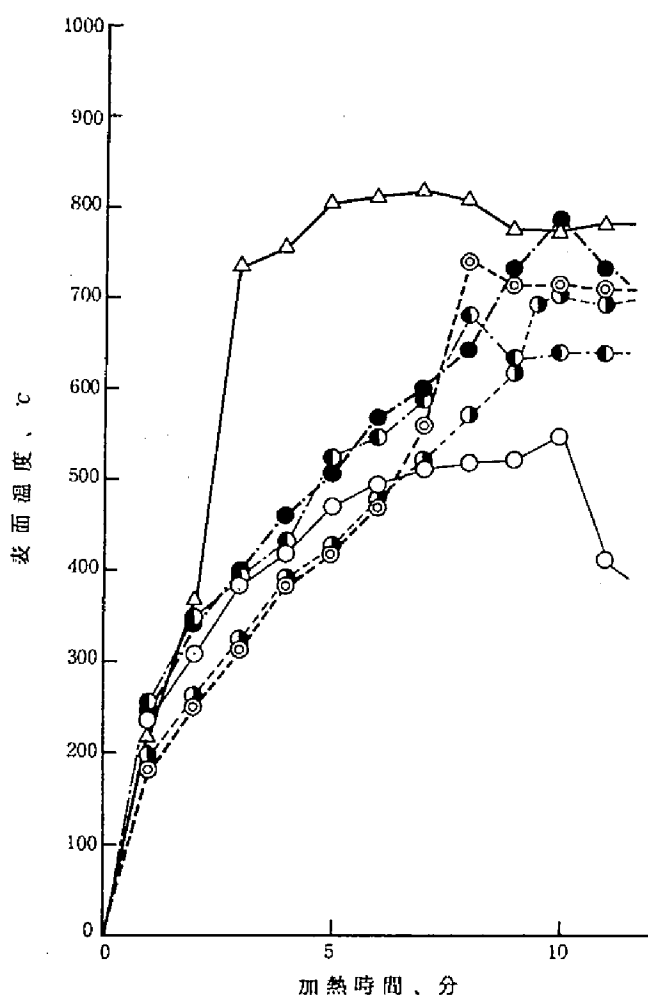


図 15.22、1 年暴露合板の表面温度と加熱時間の関係

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理合板においてすら防火性能が不十分であることになり、防火処理合板が 10 分間の加熱に耐えるためには 7.5 mm 以上の厚さが必要であることがわかる。

3.2.5 排気温度

無暴露合板の排気温度と加熱時間の関係を図 15.30 に示す。これによると無処理合板は着火してフラッシュ・オーバーに達すると試片上端より 30 cm 以上の火炎を生ずるため、着火とともに排気温度は (A) と同様に急激に上昇し、フラッシュ・オーバー以後約 700°C を維持する。処理合板では、1 分間の加熱で 275 ~ 380°C に達する。以後、ミナリスおよびパイレスートで処理された合板では、加熱停止までの間ほとんど温度が一定であるのに対し、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $[\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2]_2\text{H}_3\text{PO}_4$ および $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$

でそれぞれ処理された合板では、その温度がわずかな上昇を示し、加熱 10 分の排気温度を比較するとミナリスの 295°C、パイレスートの 320°C に対して $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の 400°C、 $[\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2]_2\text{H}_3\text{PO}_4$ の 410°C、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の 450°C はやや高い。

次に、1 ~ 3 年間屋外暴露された合板の排気温度と加熱時間の関係を図 15.31 ~ 33 に示す。これによると無処理合板の排気温度の時間的経過は無暴露合板のそれと大差がない。一方、処理合板の処理剤による相異は明確でないが、概して、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 処理合板が高く、無処理合板に比べて大約 150°C 低い温度を示した。これに対してパイレスート処理合板は燃焼の各段階を通じ概して最も低い温度を示した。燃焼時の温度-時間曲線を見ると、フラッシュ・オーバーを生ずる合板すなわち、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $[\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2]_2\text{H}_3\text{PO}_4$ およびミナリスで処理された合

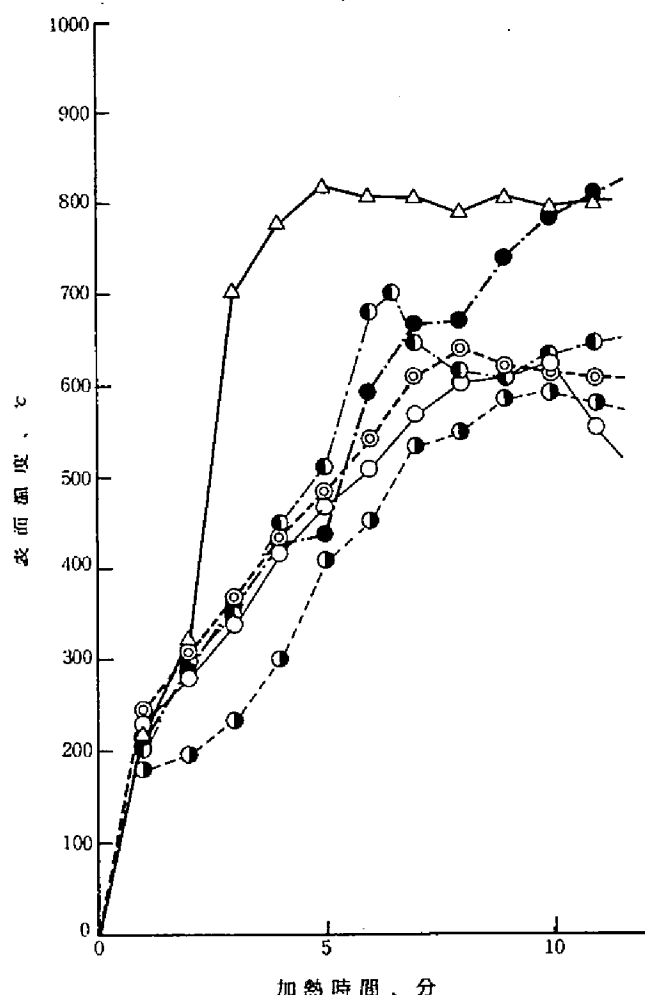


図15・23、2年暴露合板の表面温度と加熱時間の関係

板では、その開始とともにわずかに上昇している。 $(\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2)_2\text{H}_3\text{PO}_4$ 処理合板では加熱8～9分においてやゝ急激な温度上昇があり、この温度上昇は着火時間、フラッシュ・オーバー開始時間とは必ずしも対応しない。同様の温度上昇は、無暴露合板にも認められるばかりでなく、表面温度にも、また加熱条件(A)の排気温度ならびに暴露された合板の表面温度にも認めることができ $(\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2)_2\text{H}_3\text{PO}_4$ 処理合板のひとつの特徴であろうと考えられる。

また、暴露期間の影響としては、暴露によってフラッシュ・オーバーを生ずるようになった合板において上述のわずかな温度上昇があるほかは加熱条件(A)において認められたような顕著な変化は現れない。

3・2・6 残炎および残じん

暴露期間が0～3年の合板の残炎時間を表15・8に示す。これによると無処理合板の残炎は暴露、無暴露ともに(A)に比較して長く、(A)に比較して加熱中の可燃性成分の放出がやゝ少ないことを示している。この残炎時間は、暴露期間が長い程増加する傾向が認められ、暴露面では3年暴露を除いて南面暴露は北面暴露に比べてわずかながら残炎時間が長い。

無暴露の処理合板では発炎燃焼がなく、いずれにも残炎は認められなかった。ミナリス処理の合板で南面に暴露1年のものおよび $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理合板の南北両面で暴露3年に至るまでのものも同様である。

暴露合板のうち発炎燃焼の認められたものゝ残炎時間は(A)でのそれに比較して一般に短縮する

表 15・8 屋外暴露された合板の残炎時間
(加熱条件: B)

処 理	暴露面	暴 露 期 間 (年)			
		0	1	2	3
無処理	N	5' 05"	4' 58"	5' 07"	5' 29"
	S		5' 10"	5' 24"	5' 26"
I	N	0	25"	35"	52"
	S		0	39"	32"
II	N	0	0	18"	22"
	S		0	20"	18"
III	N	0	18"	51"	1' 26"
	S		0	23"	1' 06"
IV	N	0	0	0	0
	S		0	0	0
V	N	0	0	0	0
	S		0	0	0

表 15・9 屋外暴露された合板の残じん時間
(加熱条件: B)

処 理	暴露面	暴 露 期 間 (年)			
		0	1	2	3
無処理	N	∞	∞	∞	∞
	S		∞	∞	∞
I	N	0	1' 16"	1' 52"	2' 16"
	S		46"	39"	1' 55"
II	N	0	52"	1' 09"	1' 40"
	S		33"	36"	1' 21"
III	N	0	10"	2' 18"	2' 33"
	S		38"	2' 20"	2' 38"
IV	N	1' 16"	5' 45"	6' 06"	8' 00"
	S		5' 00"	6' 08"	5' 48"
V	N	0	0	0	0
	S		0	0	0

傾向が認められた。端的に
いえば、(A)においては
 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理を除
いて、いずれの処理にも残
炎が認められたことに対し
て、この(B)の条件では、
1年暴露では、 $(NH_4)_2$
 HPO_4 処理合板の北面暴
露およびミナリス処理の北
面暴露合板を除いて残炎が
認められず、暴露期間が2
年および3年の合板ではバ
イレソート処理合板がなお
残炎時間0を維持した。
また、一般に暴露期間が長
い程残炎時間は長くなる。

上述試片の残じん時間と
暴露期間の関係を表15・9
に示す。これによると無暴
露合板で残じんの生ずるも
のは無処理合板およびバ
イレソート処理合板のみで、
前者の残じんは(A)と同
様は Δ 灰化するまで約40
分持続したのに対し後者の
残じんはわずか1分前後で
あって(A)の条件における
残じんと比較しても $\frac{1}{2}$ 以
下であった。

$H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理を
除く処理合板は暴露により
残じんを生じ、暴露期間が

長くなるに従い残じんが激しくなる。この傾向は(A)と同様であるが、同一処理および暴露条件では、無暴露のバイレソート処理とは反対に概して(B)の残じんは(A)より長い。また、南面と北面の差も概して(A)と同様、北面の残じんが長い。

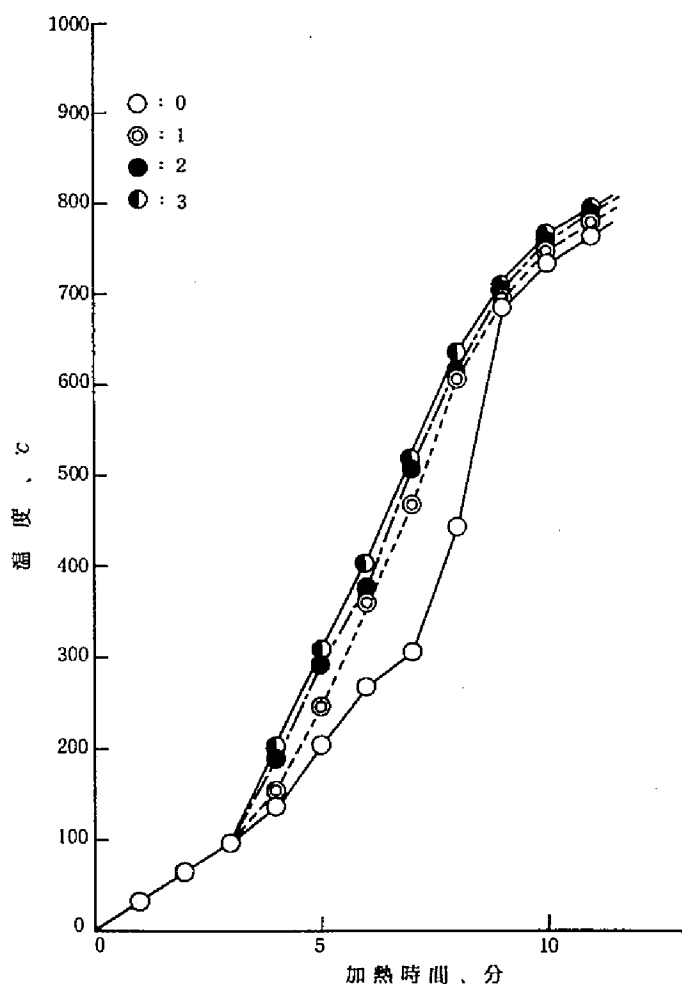


図15・24、無処理合板の裏面温度と加熱時間の関係
〔図中記号の数字は暴露期間(年)を示す〕

$H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理合板の場合、暴露期間が3年の範囲では残じんはなく、十分な防じん性能が残存していることを示している。

3・3

燃焼残渣率

上述燃焼試験において、条件(A)および(B)で加熱したときの燃焼残渣率と暴露期間の関係を図15・34～36に示す。これらによると無処理合板では暴露の有無、暴露面に関係なく残渣率は8%以下で、合板の大部分が焼失、灰化していることを示している。

これに対し、無暴露の処理合板ではいずれも残渣率が高く発炎燃焼および表面燃焼に対する抑制効果の大きいことが認められる。

この残渣率は暴露期間の延長とともに低下するが3年を経過しても無処理合板のそれに比較して高く、上述の防じん性の経年変化と同様、合板の燃焼に対する残留防火剤の効果が認められる。とくに $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理合板の暴露による残渣率の低下は他に比べて少ない。ASTM E-69に準じて燃焼残渣率で防火性能を評価するならば、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理合板はすぐれた耐候性を有するものと判定することができる。

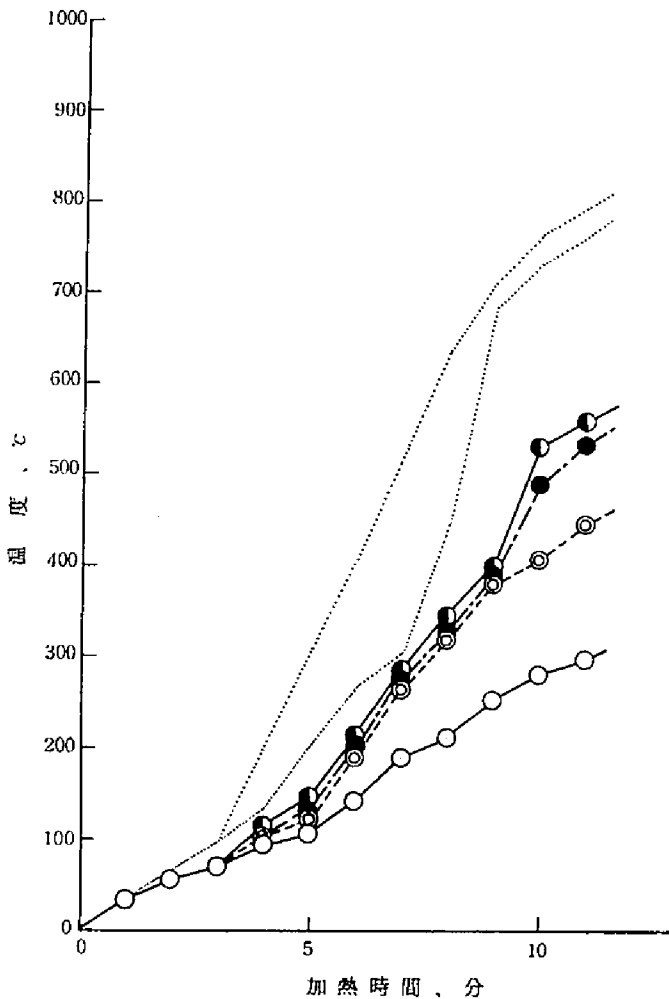


図15・25、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 処理合板の裏面温度と加熱時間の関係（図中破線は無処理合板の裏面温度を示す）

処理合板表板の防火剤保持率の経年変化を図15・37に示す。これによると

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ および $[(\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2)_2\text{H}_3\text{PO}_4]$ の保持率は1年間の暴露により発炎燃焼を阻止するに要するそれを下まわり、ミナリスおよびパイレスートはその限界値に近い保持率を示した。その後暴露期間が長くなるにつれて、これらの保持率はなおも低下し続けている。これに対し、 H_3PO_4 ・MFAC の保持率の経年変化は少ない。

以上は合板の表板における保持率の経年変化で、これを前

節までの各試験結果と対応させると、着火時間、フラッシュ・オーバー開始時間および表面温度には表層における防火剤保持率の影響が大きく、表層における防火剤が着火、発炎燃焼の抑制に重要な役割を果たしているものと考えられる。一方、排気温度および残じん時間の経年変化は表板の防火剤保持率の低下と必ずしも一致せず、芯板および裏板の残留防火剤の影響を受けるものと考えられる。

3・5 屋外暴露された防火処理合板の熱分析

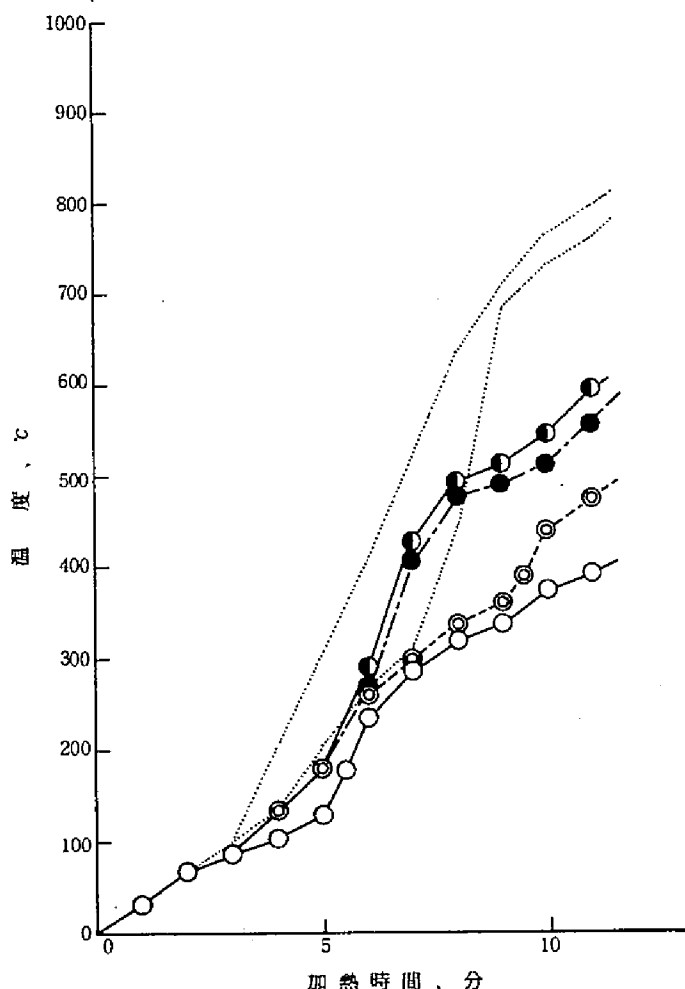


図 15-26. $(\text{NH}_4)_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2)_2 \text{H}_3\text{PO}_4$ 処理合板の表面温度と加熱時間の関係

上記の試験結果から、屋外暴露による防火性能の経年変化の顕著な $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 処理合板と経年変化の少ない $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理合板の熱分析をおこなった。

図 15-38 は $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 処理合板のサーモグラムを示す。無暴露合板のサーモグラムは、表板および芯板とともに、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ で処理された木材のそれ (図 8-3 参照) に近似し、両者の間に顕著な差は認められない。

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 処理合板のサーモグラムは暴露によって著しい変化を示し、表板では 1 年間の暴露で固有のピークを失い、

芯板のそれは 2 年間の暴露によって消失する。暴露期間が 3 年に至るとそのサーモグラムは無処理ラワンのものである (図 15-39 参照) には等しいパターンを示し、上述の防火性能および防火剤保持率の経年変化に比べて変化が急激であることが認められる。

図 15-39 は $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理合板の DTA によって得られたサーモグラムである。これによると、発熱ピークは 3 年間の暴露を経過してもなおほぼ同じ位置に認められ、第 8 章で述べた $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理木材固有のものと考えられる。しかしながらピーク高さはかなり低下しており、燃焼試験には現われないような変化が生じている可能性がある。

DTA と同時測定をおこなった TG の結果を表 15-10 に示す。これによると無暴露の処理合板

表15・10 無処理合板、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 処理および $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理合板の熱分解
に屋外暴露がおよぼす影響

処理 番号	暴露 期間 年	熱分解開始 温度 °C	急速熱分解開始 温度 °C	急速熱分解終了 温度 °C	400°Cにおける 熱分解残渣率 %
I	0	200	236	345	69.8
	1	206	275	350	52.9
	2	218	278	353	45.1
	3	220	280	350	40.0
V	0	208	280	340	64.2
	1	210	275	346	61.8
	2	210	283	348	59.5
	3	215	280	350	53.0
VI	0	260	295	410	44.8
	1	245	298	415	43.2
	2	235	298	415	42.5
	3	235	300	407	42.5

熱分解条件：昇温速度：10°C/min、空素気流下（30 ml/min）

の熱分解開始温度は無処理合板のそれに比較して低温側にあり、400°Cにおける熱分解残渣率も大である。また、暴露された処理合板の熱分解開始温度、終了温度および400°Cにおける残渣率は、暴露期間が長くなるに従い無処理合板のそれに近づく傾向が認められた。この傾向は $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 以外の防火剤で処理された合板で著しいのに対し、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理合板のそれは顕著でなかった。

3・3で、燃焼残渣と暴露期間の関係を述べたが、図15・40には上記の2種の処理のほか燃焼試験に供したすべての処理について、南面暴露合板の表板の400°Cにおける熱分解残渣率と暴露期間の関係を示す。これによると無暴露合板ではいずれも熱分解残渣率は高いが、暴露されることにより $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 以外の防火剤で処理された合板の熱分解残渣率は低下し、無処理合板のそれに近似した値を示すようになる。なお、無処理合板の熱分解は400°Cをこえてもなお急速に進行するが、処理された合板のそれでは、暴露された場合でも、この近傍の温度からの重量減少は緩慢となった。

3・1および3・2の燃焼試験における残渣は、加熱条件（A）、（B）によって多少の差はあるが両者を合せ考えて、上述の熱分解残渣率と比較するために図15・40bを作成した。無処理合板では、燃焼残渣率、熱分解残渣率ともに暴露期間による影響はほとんどないが、前者が約4%であって合板の大半が燃焼によって消失し、いずれの処理合板とも比べて低い値になったのに対し、後者は大

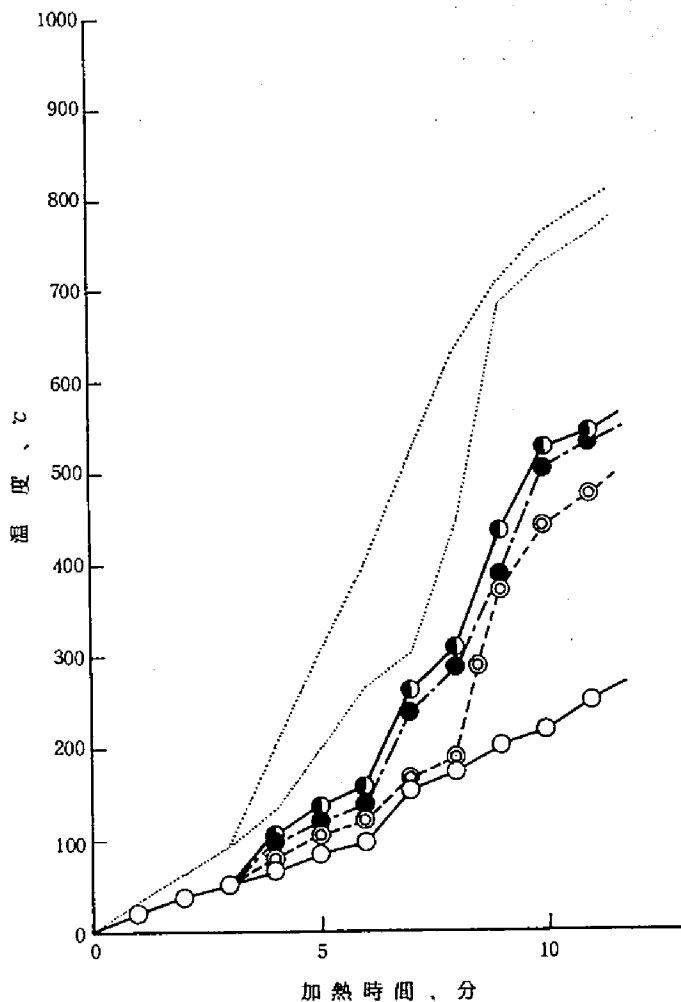


図15・27、ミナリス処理合板の裏面温度と加熱時間の関係

約43%と高く、また、暴露2年ないし3年において低下してきた処理合板のそれとほぼ同程度である。ただし、この熱分解残渣は加熱温度をさらに上昇させるならば、なお減少をつづけることが予想されるので、熱分解残渣における処理ないし暴露の影響を燃焼試験の場合と同程度に明確にするためには、温度をさらに高くする必要があるだろう。

一方、無暴露の処理合板の熱分解残渣は55～70%であるのに対し、燃焼残渣は、残じんの著しいパイレソート処理合板の

36%を除いて、50～60%であって、両者の間には無処理合板に現われたような大きな差は認められない。また、到達温度を多少高くしてもこの差におよぼされる影響はわずかであろう。

暴露された処理合板の燃焼残渣率は暴露によって低下したのと同様、この熱分解残渣率もまた低下するが、2年をこえても H_3PO_4 ・MFAC処理を除いては燃焼残渣率のほゞ2倍となる高さを保っている。

H_3PO_4 ・MFAC処理合板の場合にも燃焼残渣率、熱分解残渣率は暴露によって低下するが、いずれも処理合板中では最も高い値を保っている。

表 15・11 防火処理および無処理合板の曲げ強度におよぼす屋外暴露の影響

処理 番号	処 理 剤	暴 露 面	0 y				1 y				2 y				3 y			
			σ kg/cm ²	ρ	σ/ρ	X/η	σ kg/cm ²	ρ	σ/ρ	X/η	σ kg/cm ²	ρ	σ/ρ	X/η	σ kg/cm ²	ρ	σ/ρ	X/η
I	(NH ₄) ₂ HPO ₄	N	816.25	0.62	1316.53	0.76	848.11	0.53	1600.21	1.08	896.33	0.55	1629.69	1.16	810.00	0.51	1588.24	1.19
		S					839.39	0.55	1526.16	1.04	753.06	0.51	1476.59	1.23	697.96	0.53	1316.91	1.05
II	(NH ₂ C(NH)NH ₂) ₂ H ₃ PO ₄	N	863.63	0.58	1489.02	0.96	736.07	0.52	1415.52	0.96	720.00	0.48	1500.00	1.07	680.51	0.53	1283.98	0.86
		S					822.86	0.59	1394.68	0.95	768.37	0.55	1397.04	1.17	753.98	0.53	1422.60	1.13
III	ミナリス	N	963.67	0.58	1661.50	0.96	859.59	0.57	1508.05	1.02	757.80	0.52	1457.31	1.03	727.71	0.52	1399.44	1.05
		S					842.15	0.60	1403.58	0.96	837.78	0.55	1525.05	1.27	724.78	0.54	1342.19	1.07
IV	バイレゾート	N	952.16	0.61	1560.92	0.90	874.16	0.54	1618.81	1.09	750.61	0.61	1230.51	0.87	734.96	0.56	1312.43	0.99
		S					761.63	0.56	1360.05	0.93	701.64	0.56	1252.93	1.04	685.47	0.55	1246.31	0.99
V	H ₃ PO ₄ ・MFAC	N	1017.55	0.55	1850.09	1.07	917.43	0.60	1529.05	1.03	877.04	0.61	1437.77	1.02	865.56	0.58	1492.34	1.12
		S					874.75	0.58	1508.19	1.03	883.47	0.59	1497.41	1.25	845.11	0.55	1536.56	1.22
VI	無処理	N	866.24	0.50	1732.48	1.00	798.37	0.54	1478.19	1.00	774.48	0.55	1408.15	1.00	705.67	0.53	1331.45	1.00
		S					747.55	0.51	1465.78	1.00	575.51	0.48	1198.98	1.00	664.90	0.53	1254.53	1.00

y : 暴露期間 σ : 曲げ強度 ρ : 比重
 X/η の X は I~V の処理の比強度を、また η は無処理のそれを示す

表 15・12 防火処理および無処理合板の吸湿性におよぼす屋外暴露の影響

〔(全乾) → (20°C、関係湿度 65%)〕

処 理 番 号	処 理 剤	暴 露 面	無 暴 露			暴 露 期 間 1 年			暴 露 期 間 2 年			暴 露 期 間 3 年											
			$\phi_{0,n}$ %	$\alpha_{0,n}$ %	$\alpha_{0,n}$ $\phi_{0,n}$	$\phi_{1,n}$ %	$\phi_{1,n}$ $\phi_{0,n}$	$\alpha_{1,n}$ %	$\phi_{2,n}$ %	$\phi_{2,n}$ $\phi_{0,n}$	$\alpha_{2,n}$ %	$\phi_{3,n}$ %	$\phi_{3,n}$ $\phi_{0,n}$	$\alpha_{3,n}$ %	$\phi_{3,n}$ $\alpha_{3,n}$								
I	(NH ₄) ₂ HPO ₄	N				12.81	1.05	1.04	2.24	0.87	0.83	12.61	1.02	1.02	2.99	1.48	1.11	12.81	0.99	1.04	2.39	1.10	0.89
		S	12.35	1.10	2.69	1.23	12.10	1.06	0.98	2.27	0.97	0.84	12.74	1.09	1.03	2.36	0.99	0.88	11.67	1.07	0.94	2.35	0.84
II	(NH ₂ C(NH)NH ₂) ₂ H ₃ PO ₄	N				12.10	1.00	1.02	2.03	0.79	0.75	13.27	1.08	1.12	2.24	1.11	0.83	13.18	1.02	1.12	2.42	1.11	0.83
		S	11.81	1.05	2.71	1.24	11.86	1.03	1.00	2.51	1.08	0.93	12.52	1.01	1.06	2.37	0.99	0.87	11.04	1.01	0.93	2.14	0.76
III	ミ ナ リ ス	N				13.17	1.08	0.97	2.43	0.94	0.84	14.78	1.20	1.09	2.85	1.41	0.93	12.70	0.99	0.94	2.75	0.96	0.95
		S	13.53	1.20	2.91	1.33	13.81	1.21	1.02	2.62	1.12	0.90	12.84	1.10	0.95	2.62	1.10	0.90	12.21	1.21	0.90	2.87	1.03
IV	パ イ レ ソ ー ト	N				13.52	1.11	0.99	3.33	1.29	1.25	13.87	1.12	1.01	2.94	1.46	1.10	13.20	1.02	0.96	2.53	1.16	0.95
		S	13.68	1.22	2.67	1.22	13.33	1.16	0.97	2.57	1.11	0.96	13.37	1.14	0.98	2.27	0.95	0.85	12.41	1.14	0.91	2.35	0.84
V	H ₃ PO ₄ ・MFAC	N				11.66	0.96	1.08	1.71	0.66	0.80	11.59	0.94	1.07	1.51	0.75	0.71	12.31	0.96	1.14	1.80	0.83	0.85
		S	10.79	0.96	2.13	0.98	11.44	1.00	1.06	2.20	0.94	1.03	11.61	0.99	1.08	1.50	0.63	0.70	10.75	0.99	1.00	2.45	0.87
VI	無 処 理	N				12.15	1.00	1.08	2.58	1.00	1.18	12.34	1.00	1.10	2.02	1.00	0.93	12.89	1.00	1.15	2.18	1.00	1.00
		S	11.25	1.00	2.18	1.00	11.46	1.00	1.02	2.33	1.00	1.07	11.70	1.00	1.04	2.39	1.00	1.10	10.90	1.00	0.97	2.80	1.00

ϕ : 吸湿率

α : 吸湿による厚さ膨張率

$\phi_{0,n}$, $\alpha_{0,n}$ の脚符第 1 数字は暴露年数、第 2 数字は処理番号を示す。

防火処理合板
の曲げ強度に
対する暴露の
影響

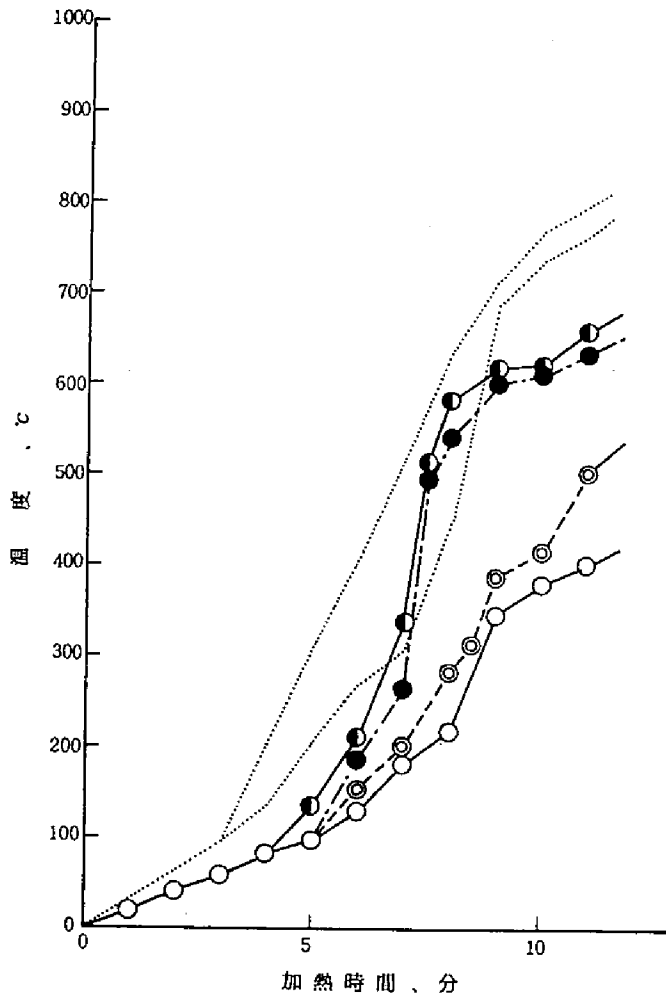


図15・28、パイレソート処理合板の裏面温度と加熱時間の関係

無処理および防火処理合板の曲げ強度試験の結果を表15・11に示す。処理試片、暴露試片に対する含水率の影響はなお不明であるが、無処理試片のそれとほぼ同様であると仮定して、暴露合板について表15・11の表15・12の含水率をプロットしたものが図15・41～43である。図中の斜線は無暴露の無処理合板の強度と含水率の間に期待される関係を示している。

表15・11によって含水率の影響を無視して強度を比較すると、無暴露の合板では、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 以外の防火剤で処理された合板は、 $(NH_4)_2HPO_4$ 処理を除き、いずれも無処理合板のそれより高い値を示し、逆に比強度はいずれも無処理合板のそれより低い値を示した。これに対し $H_3PO_4 \cdot MFAC$ で処理された合板の曲げ強度および比強度がいずれも無処理合板のそれよりかなり高い。さらに図15・41によって含水率を考慮に入れた比較をおこなうと、ミナリスおよびパイレソート処理によって強度の上昇が認められるが、比重、含水率をともに考慮した場合には $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理のみに強度の改善が認められる。

本章に供試したものに比べ薄手で保持率の低いラワン合板について第13章で得た曲げ強度を比

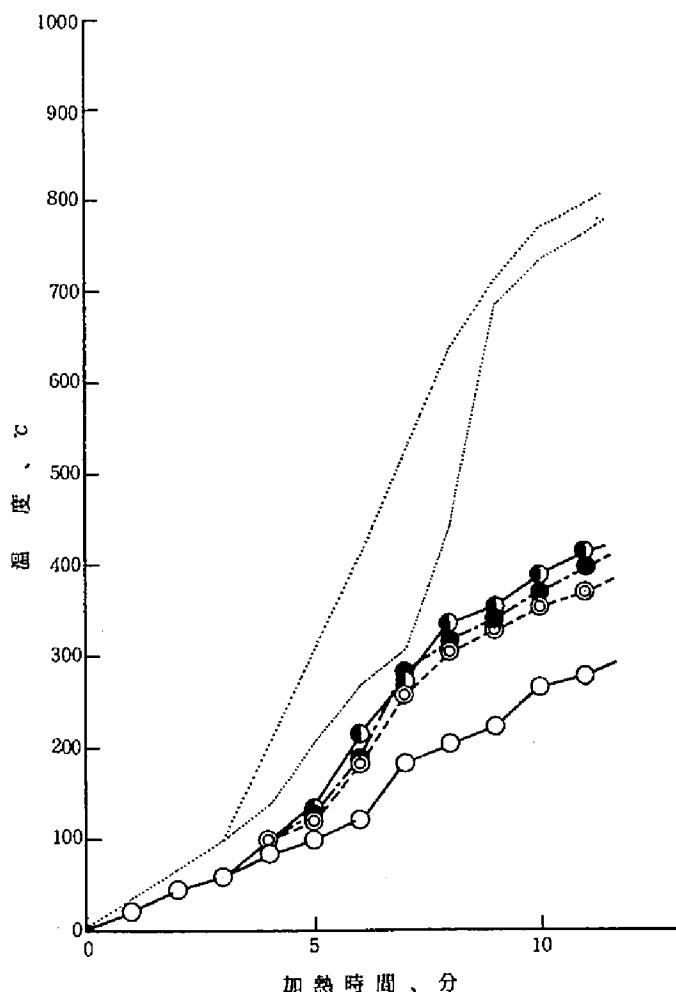


図15・29、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理合板の裏面温度と加熱時間の関係

較すると両者に共通して用いられた防火剤としては、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、ミナリス、パイレソートおよび $H_3PO_4 \cdot MFAC$ の4種がある。これらのうち $(NH_4)_2HPO_4$ は強度を若干低下させ、逆にミナリスとパイレソートは若干の上昇をもたらすのに対し、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理合板はいずれの場合もかなり明らかな約10%の上昇を示しており、これらの強度試験の結果の再現性は良好であると考えられる。

1～3年間の屋外暴露は、合板の強度をいずれも低下させるが、低下

の速度において処理合板と無処理合板との間に顕著な差を認めることができない。しいていえば、パイレソート処理合板において強度の低下の速度は1年につき10～20%と大きく、 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 処理合板において3～8%と小さい。ただし、 $(NH_4)_2HPO_4$ 処理合板の挙動はやゝ例外的で、強度低下は暴露3年でようやく顕著となっている。

また、合板の暴露面が南向である場合、その曲げ強度は一般に北向のそれより低く、平均において大約10～20%の差が認められる。南面が低いのは、日照量が多いこととそれにとまう温度差などの暴露条件が北面のそれより酷しいことによるものと考えられる。

防火処理合板
の吸湿性およ
び吸水性にお
よぼす屋外暴
露の影響

全乾試片を20℃、
関係湿度65%の恒
温恒湿室に移して
6ヶ月間静置した
ときの吸湿にとも
なう重量変化およ
び寸法変化を表15
・12に示す。また
図15・44には表中
の吸湿率と吸湿に
よる厚さ膨張率の
関係を示した。図
中の斜線は無暴露
の無処理合板の吸
湿率と吸湿に伴う
寸法変化の間に期
待される関係を示
しており、吸湿率
1%あたりの厚さ

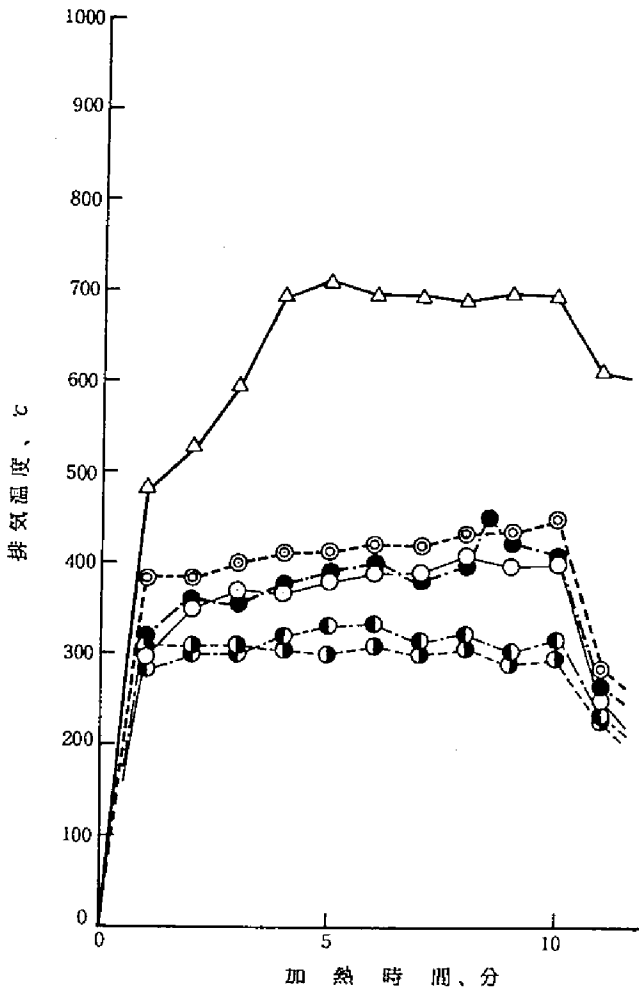


図15・30 無暴露合板の排気温度

膨張率は図中の同一斜線の各点において無暴露の無処理試片のそれに等しく、測定値が斜線から上方にへだつことが大きい程大きい。

これらにおいて用いられる防火処理は、 $[\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2]_2\text{H}_3\text{PO}_4$ 処理を除いて、いずれも第13章の吸湿性の試験で無処理との差がわずかであったもののばかりで、本実験においても、吸湿率と吸湿による厚さ膨張率とに対する処理の影響は明確でない。しいていえば、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 処理が無処理合板に比較してやや大きく、パイレソート処理合板もまたやや大きい吸湿性を示すようであるが、後者は、第13章の結果とは逆である。屋外暴露期間の影響もまた無処理合板、処理合板のすべてを通じて明確ではない。しかし、南北暴露面の差はかなり明らかであり、多くの場合南面暴露の合板は北面暴露の対応試片に比較して吸湿性が低い。

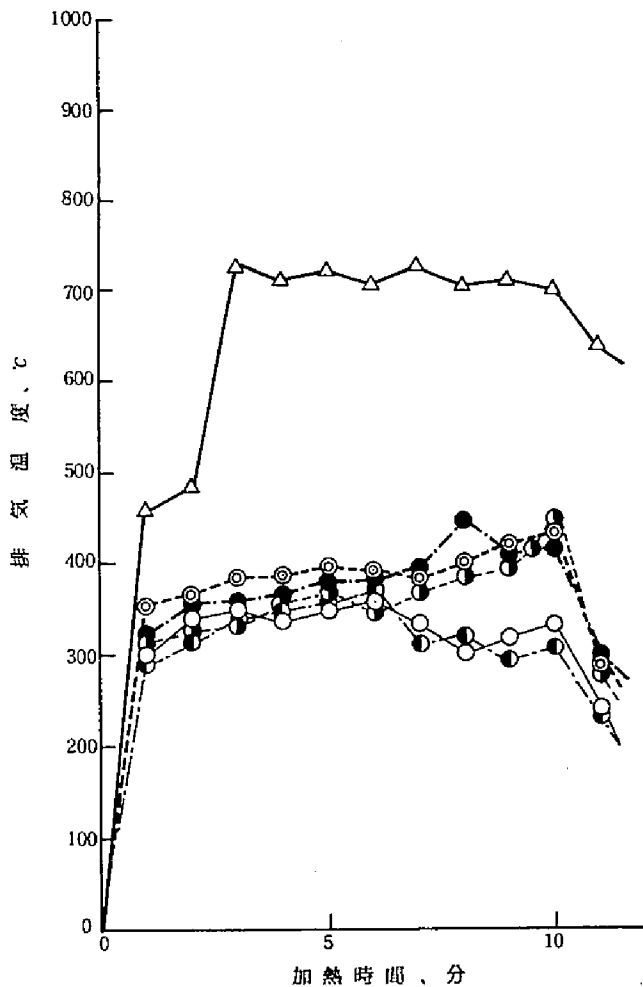


図15-31、1年暴露合板の排気温度

次いで吸水試験の結果を表15・13に示す。表によると、無暴露の処理合板の吸水率は無処理のそれに比較して高く、とくに $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 以外の防火剤で処理された合板のそれは著しい。これに対し、処理合板の厚さ膨張率は無処理合板のそれに比較して低い。これを第13章の4mm合板の結果と比較すると、厚さ膨張率はすべての処理を通じて $\frac{1}{2}$ 以下に減少し、したがって処理の影響そのものは4mm合板の場合とほぼ同様といえる。これに対し、吸水率は

ミナリス処理合板において4mm合板とほぼ同程度、MFAC処理合板において約50%の増、逆にパイレート処理および $(NH_4)_2HPO_4$ 処理合板において約30%の減、無処理合板において50%以上の減となりきわめてまちまちの結果となった。

屋外暴露の影響は、無処理材と処理材および処理材相互間において明らかな相異がなく、これは吸湿試験の結果と同様であるが、厚さ膨張率は暴露1年後に顕著な増加を示す点で吸湿による厚さ膨張率と傾向を異にする。これに対し、吸水率はむしろ徐々に増加するものゝようで、吸湿率に暴露の影響が顕著でなかったことゝは若干相異する。

なお南面暴露面と北面暴露面との相異は吸水性には認められない。

表 15・13 防火処理および無処理合板の吸水性におよぼす屋外暴露の影響

処 理 番 号	処 理 剤	暴 露 面	無 暴 露			暴 露 期 間 1 年						暴 露 期 間 2 年						暴 露 期 間 3 年						
			$\phi_{0,n}$ %	$\phi_{0,n}$ %	$\alpha_{0,n}$ %	$\phi_{1,n}$ %	$\phi_{1,n}$ %	$\alpha_{1,n}$ %	$\phi_{2,n}$ %	$\phi_{2,n}$ %	$\alpha_{2,n}$ %	$\phi_{3,n}$ %	$\phi_{3,n}$ %	$\alpha_{3,n}$ %	$\phi_{4,n}$ %	$\phi_{4,n}$ %	$\alpha_{4,n}$ %	$\phi_{5,n}$ %	$\phi_{5,n}$ %	$\alpha_{5,n}$ %				
I	(NH ₄) ₂ HPO ₄	N	57.25	1.24	3.97	74	68.66	1.46	1.20	4.76	0.95	1.20	61.10	1.07	4.33	0.96	1.09	67.70	1.15	1.18	3.80	0.86	0.96	
		S				71.76	1.40	1.25	3.86	0.89	0.97	76.25	1.17	1.33	3.78	0.77	0.95	75.27	1.39	1.31	4.50	1.02	1.23	
II	[(NH ₂ CN)(NH ₂) ₂ H ₃ PO ₄	N	68.30	1.48	3.92	73	83.33	1.77	1.22	3.77	0.75	0.96	78.45	1.38	1.15	3.37	0.75	0.86	67.88	1.15	0.99	3.95	0.90	1.01
		S				70.82	1.38	1.04	3.86	0.89	0.98	71.65	1.10	1.05	4.26	0.87	1.09	74.20	1.37	1.09	4.49	1.02	1.15	
III	ミ ナ リ ス	N	70.77	1.53	3.00	56	72.97	1.55	1.03	4.12	0.83	1.37	73.49	1.29	1.04	4.71	1.05	1.57	74.02	1.26	1.05	4.58	1.04	1.53
		S				77.17	1.50	1.09	3.85	0.89	1.28	67.84	1.04	0.96	4.38	0.90	1.61	72.75	1.35	1.03	4.36	0.99	1.45	
IV	パ イ レ ソ ー ト	N	61.21	1.32	3.39	63	73.12	1.55	1.19	4.10	0.82	1.21	62.23	1.09	1.02	4.25	0.94	1.25	63.60	1.08	1.04	4.09	0.93	1.21
		S				60.06	1.17	0.98	3.98	0.92	1.17	67.25	1.03	1.10	3.48	0.71	1.08	69.76	1.29	1.14	3.72	0.85	1.10	
V	H ₃ PO ₄ ・MFAC	N	48.93	1.06	2.91	54	54.48	1.16	1.11	3.73	0.75	1.28	56.81	1.00	1.16	3.50	0.78	1.20	52.88	0.90	1.08	3.02	0.68	0.11
		S				56.76	1.11	1.16	3.91	0.90	1.34	57.51	0.88	1.18	2.76	0.57	0.95	58.67	1.09	1.20	3.45	0.78	0.14	
VI	無 処 理	N	46.24	1.00	5.39	100	47.07	1.00	1.02	5.00	1.00	0.93	56.90	1.00	1.23	4.50	1.00	0.83	58.86	1.00	1.27	4.41	1.00	0.82
		S				51.30	1.00	1.11	4.34	1.00	0.81	65.22	1.00	1.41	4.88	1.00	0.89	54.07	1.00	1.17	4.40	1.00	0.82	

ϕ : 吸 水 率

α : 厚さ膨張率

$\phi_{0,n}$, $\alpha_{0,n}$ の脚符第 1 数字は暴露年数、第 2 数字は処理番号を示す。

表15・14 屋外暴露された合板の釘の錆の発生

処 理	暴露面	暴 露 期 間 (年)		
		1	2	3
I	N	—	±	+
	S	—	—	+
II	N	—	—	±
	S	—	—	±
III	N	±	++	+++
	S	±	++	+++
IV	N	+	++	+++
	S	+	++	+++
V	N	—	—	±
	S	—	—	±
VI	N	—	±	—
	S	—	—	±

—：錆なし

±：錆の発生率（供試釘に対する錆を有する釘の百分率）が20%未満

+：錆の発生率20%以上

++：供試した釘全部に錆の発生があるもの

+++：供試釘全部に錆の発生があり、さらに一部に腐食のあるもの

暴露期間が3年に至ると全処理に錆の発生が認められ、とくにミナリスおよびパイレソート処理に著しい。ミナリスではその組成成分の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ^{5,8,14,15)が、パイレソートでは ZnCl_2 および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が錆の誘因^{5,8,14,15)}となって上述の激しい錆の発生を招いたものと考えられる。パイレソートに含まれる $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は防錆を目的に配合されているが、本実験ではその効果は認められなかった^{1,11)}。}

次いで、所定の期間、屋外に暴露した合板に対しASTM D 1037-52Tによる釘の保持力を検討した結果を表15・15に示す。また、暴露面による保持力の差が顕著でなかったので、南面暴露合板の保持力と北面暴露合板のその平均値で暴露合板の保持力とし、これと暴露期間の関係を示すと図15・45のようになる。これらによると、無暴露の場合、処理合板の保釘力は無処理合板

3・8 屋外暴露が釘の保持力におよぼす影響

本実験において、合板を支持台に固定するため6dの釘を用いたが、防火剤の種類によって一部の釘に著しい腐食を生じ、供試材料の全体にわたる保持力の比較検討が困難であったため、とくに屋外暴露に供した釘の保持力の検討はしなかったが、所定の暴露期間を経過した合板をとりはずす際、その支持固定に用いた全部の釘の錆の発生状況を観察し、その結果を表15・14に示した。これによるとミナリス、パイレソートに錆の発生が著しく、次いで、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、無処理、 $(\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2)_2\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ となり、

表 15・15 防火処理および無処理合板の釘の保持力におよぼす屋外暴露の影響

処 理 番 号	処 理 剤	暴 露 面	無 暴 露		1 年 間 暴 露			2 年 間 暴 露			3 年 間 暴 露		
			$P_{0,n}$ kg	$P_{0,n} / P_{0,N}$	$P_{1,n}$ kg	$P_{1,n} / P_{1,N}$	$P_{1,n} / P_{0,n}$	$P_{2,n}$ kg	$P_{2,n} / P_{2,N}$	$P_{2,n} / P_{0,n}$	$P_{3,n}$ kg	$P_{3,n} / P_{3,N}$	$P_{3,n} / P_{0,n}$
I	(NH ₄) ₂ HPO ₄	N	3 3.9	2.28	17.4	1.29	0.51	12.7	1.18	0.37	12.3	1.13	0.36
		S			19.4	1.42	0.57	20.3	1.86	0.60	12.3	1.26	0.36
II	[NH ₂ C(NH)NH ₂] ₂ H ₃ PO ₄	N	17.6	1.18	12.5	0.93	0.71	16.9	1.56	0.96	10.7	0.98	0.61
		S			15.2	1.11	0.86	16.3	1.50	0.93	10.9	1.11	0.62
III	ミ ナ リ ス	N	25.2	1.69	10.2	0.75	0.40	19.2	1.78	0.76	12.0	1.10	0.48
		S			12.5	0.91	0.51	10.6	0.98	0.42	11.2	1.14	0.44
IV	バ イ レ ソ ー ト	N	32.5	2.18	12.7	0.94	0.39	10.6	0.98	0.33	9.2	0.84	0.28
		S			13.3	0.97	0.41	14.3	1.31	0.44	9.9	1.01	0.31
V	H ₃ PO ₄ -MF縮合物	N	22.7	1.52	16.6	1.23	0.73	18.5	1.74	0.82	14.6	1.34	0.64
		S			20.0	1.46	0.88	15.1	1.39	0.67	16.6	1.69	0.73
VI	無 処 理	N	14.9	1.00	13.5	1.00	0.91	10.8	1.00	0.72	10.9	1.00	0.73
		S			13.7	1.00	0.92	10.9	1.00	0.73	9.8	1.00	0.66

P : 釘の保持力

P_{0,n} の脚符第1数字は暴露年数、第2数字は処理番号を示す。

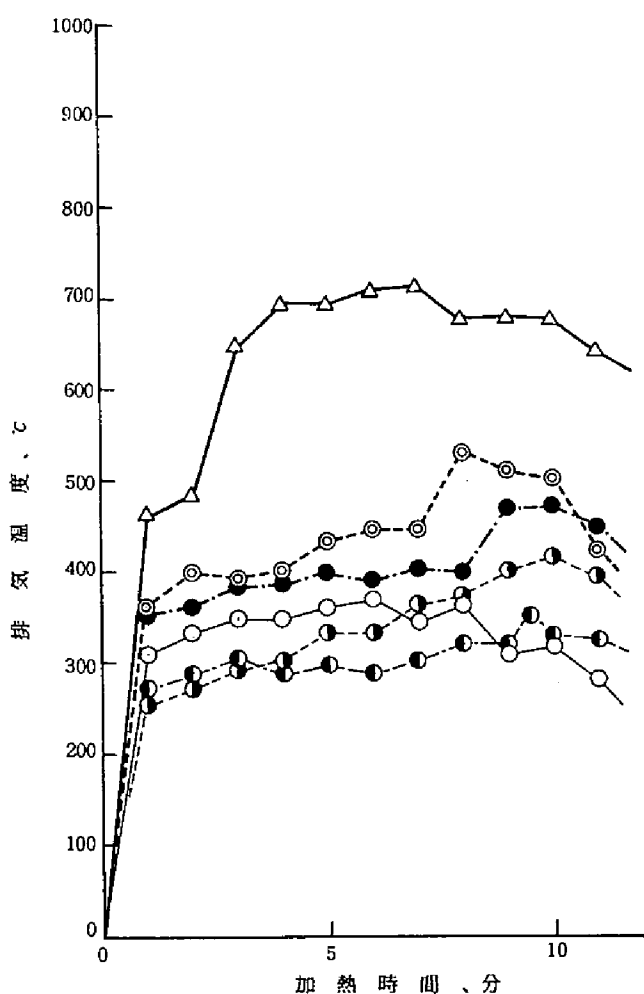


図15-32、 2年暴露合板の排気温度

のそれに対していずれも高く、とくに $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ およびパイレスートで処理された合板の保釘力は無処理合板の2倍以上の値を示し、防火処理によって合板の保釘力は著しい向上を示した。しかしながら保釘力は処理合板、無処理合板ともに暴露によって低下し、とくに処理合板中無暴露で大きい保釘力を示したものの低下が著しい。このため、1年暴露の段階でパイレスートおよびミナリスで処理された合板は無処理合板とほぼ同程度となり、これらに対して、 $[\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\cdot\text{NH}_2]_2\text{H}_3\text{PO}_4$ 処理合板、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 処理合板はやゝ高い。 $\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{MFAC}$ 処理合板は、南面暴露と北面のそのの平均値で比較すると、暴露1年目より最高の保持力を保ちつゞけ、3年目には他の処理合板に対し30～60%の開きを示すに至る。

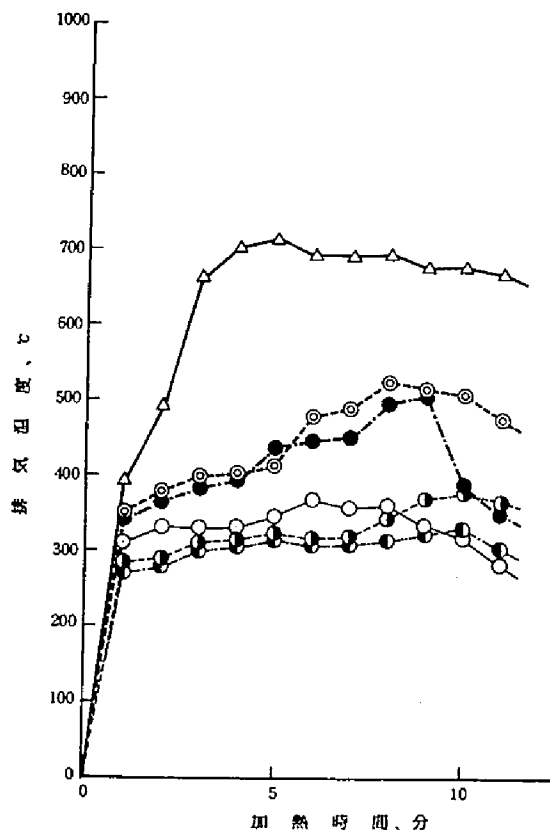


図15-33、3年暴露合板の排気温度

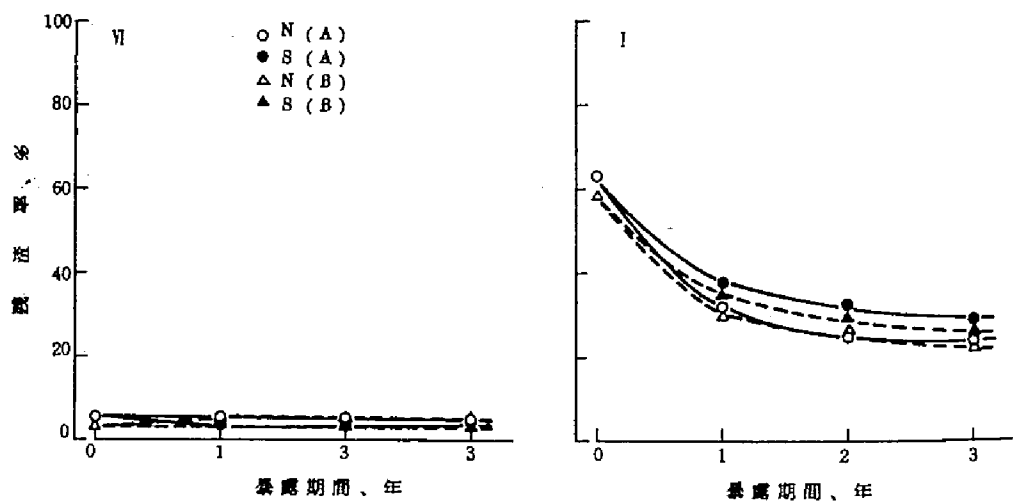


図15-34 無処理(VI)および(NH₄)HPO₄(I)処理合板の燃焼残滓率と暴露期間の関係、
(図中記号に付したNおよびSは暴露面を、A、Bは加熱条件を示す)

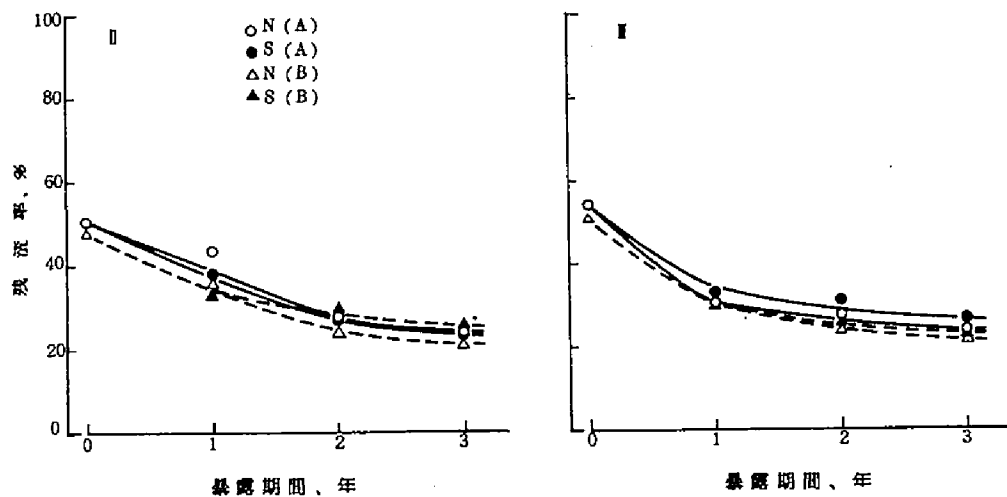


図15・35 $[\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2]$, H_3PO_4 処理(Ⅱ)および ミナリス処理(Ⅰ)合板の燃焼残渣率と暴露期間の関係

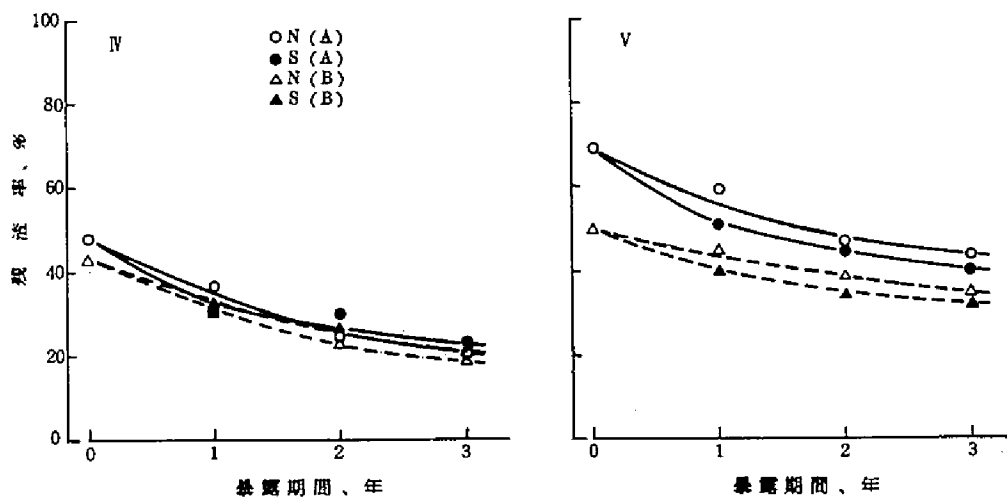


図15・36 パイレソート処理(Ⅳ)および $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理(Ⅴ)合板の燃焼残渣率と暴露期間の関係

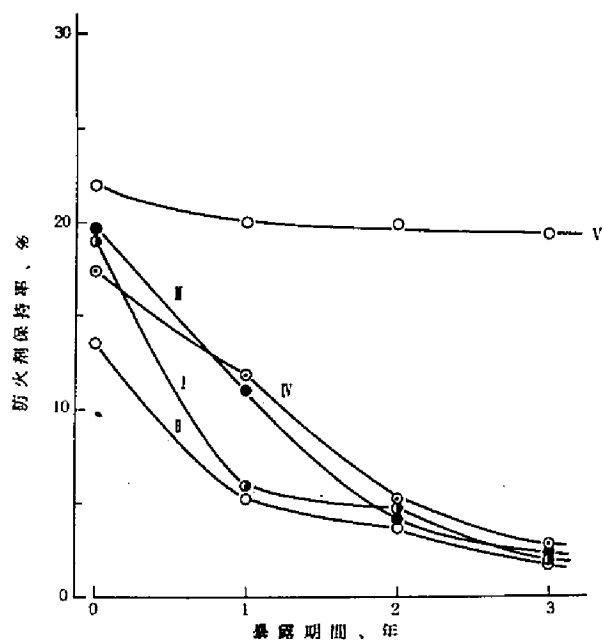


図15-37 屋外暴露された合板の防火剤保持率の経年変化

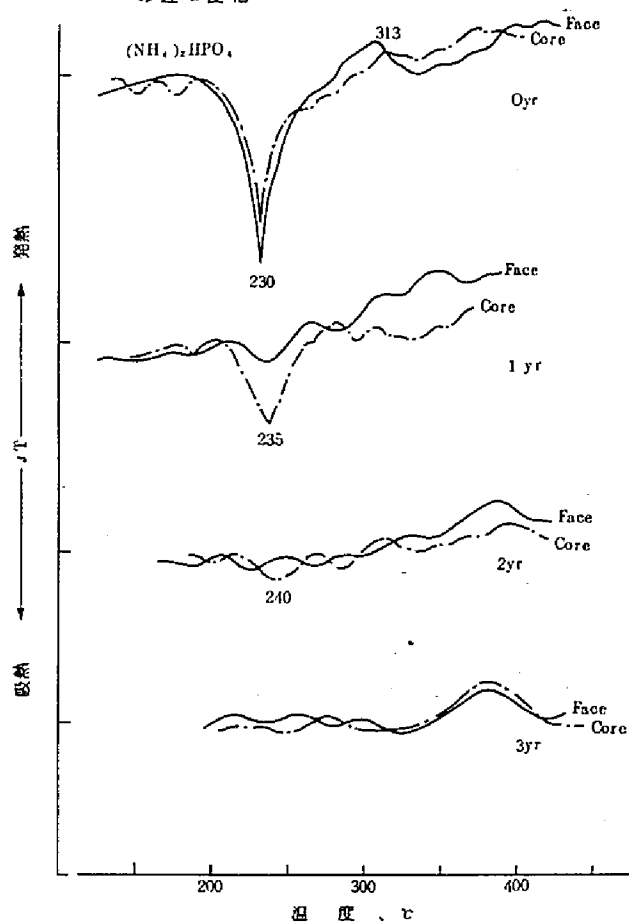


図15-38 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 処理合板のDTA曲線の経年変化

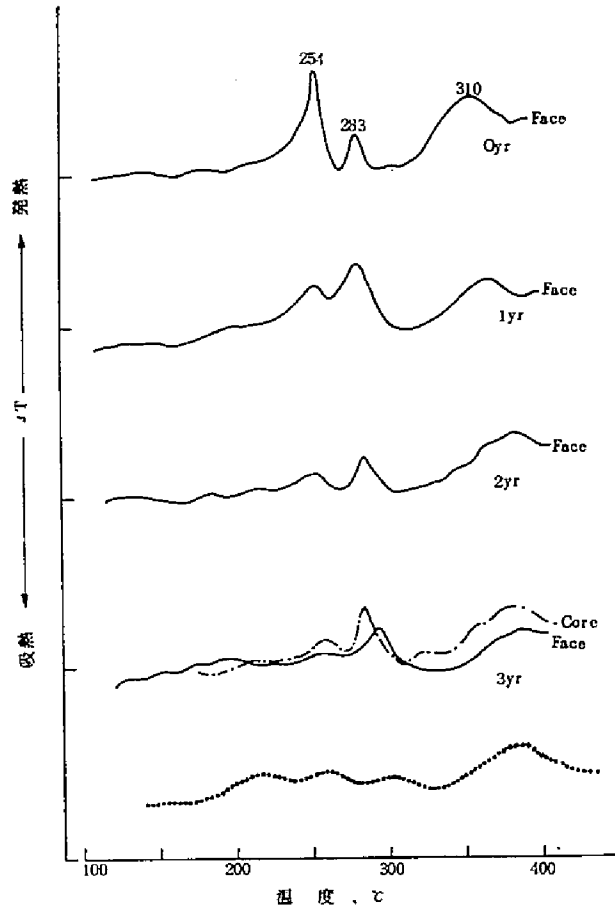


図15-39 H_2PO_4 -MF 樹脂合物処理合板のDTA曲線の経年変化
(图中下段の破線は無処理合板のDTA曲線を示す)

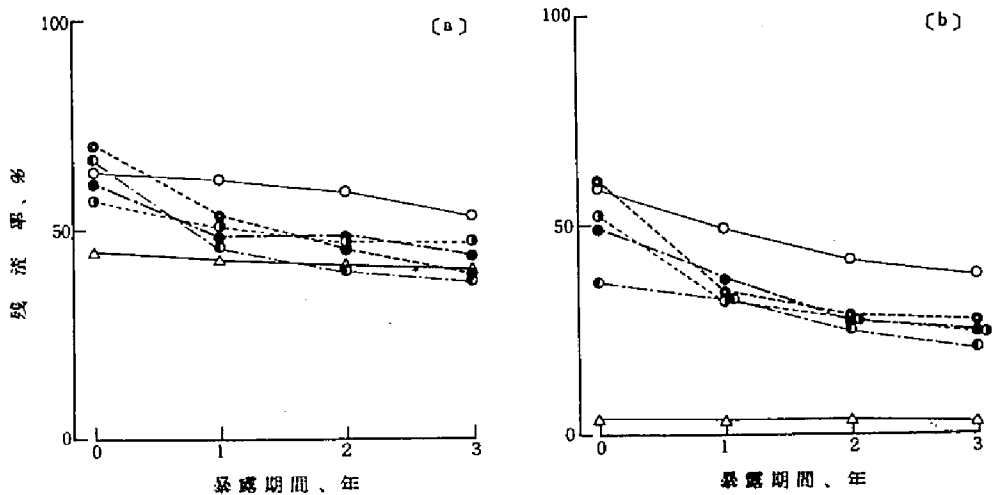


図15-40、無処理および防火処理合板の400℃における熱分解残率(a)および燃焼残率(b)と暴露期間の関係、記号は図15-11に同じ

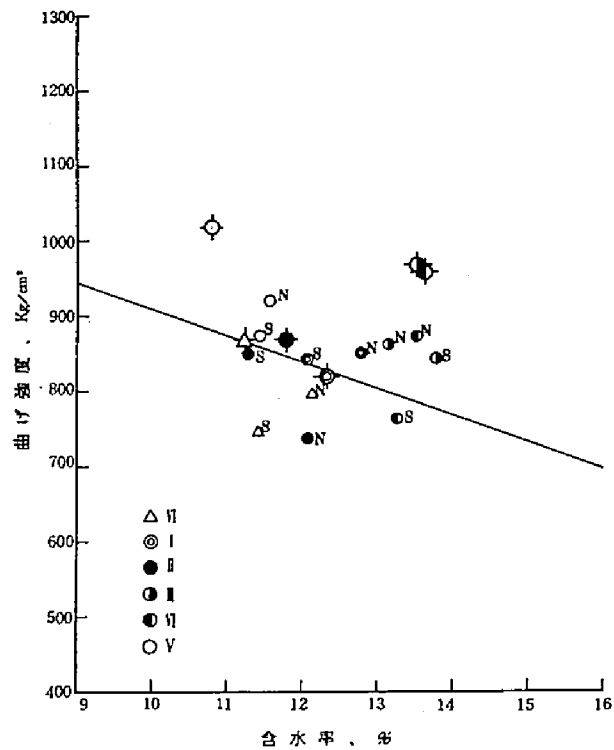


図15-41、1年暴曬合板の曲げ強度と含水率の関係
 (图中記号に+印を付したものは無暴曬試片を示す)

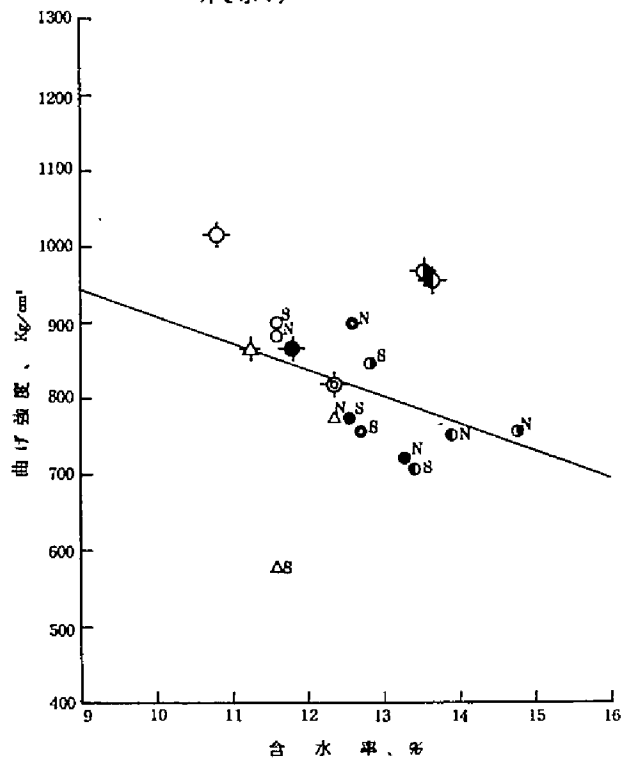


図15-42、2年暴曬合板の曲げ強度と含水率の関係

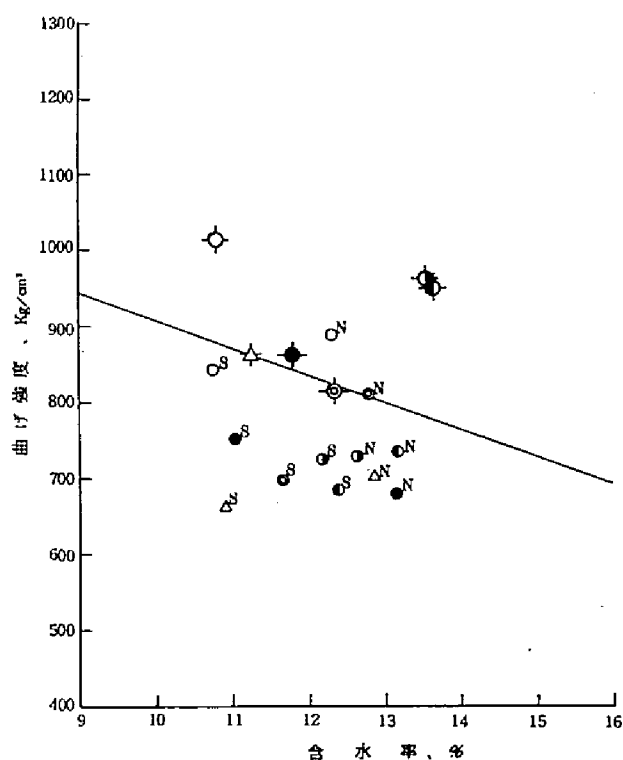


図15-43、3年暴露合板の曲げ強度と含水率の関係

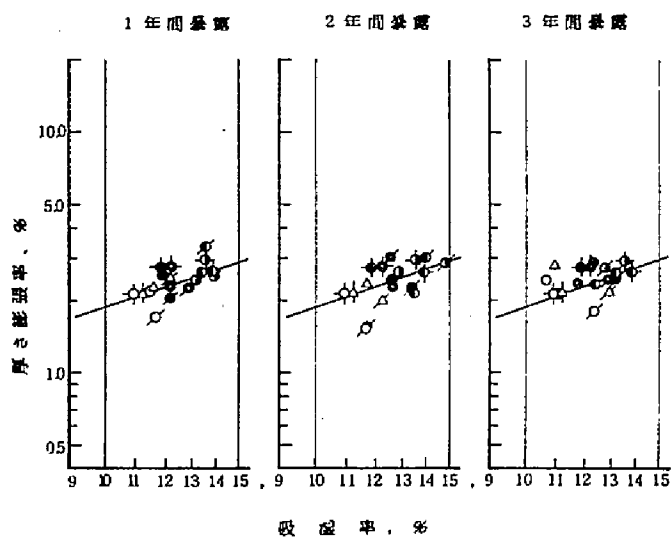


図15-44、屋外暴露された合板の吸湿率と厚さ膨張率の関係

記号は図15-11に同じ、なお、十を付したものは無暴露合板、または斜線を付したものは北面、記号のみは南面に暴露されたことを示す。

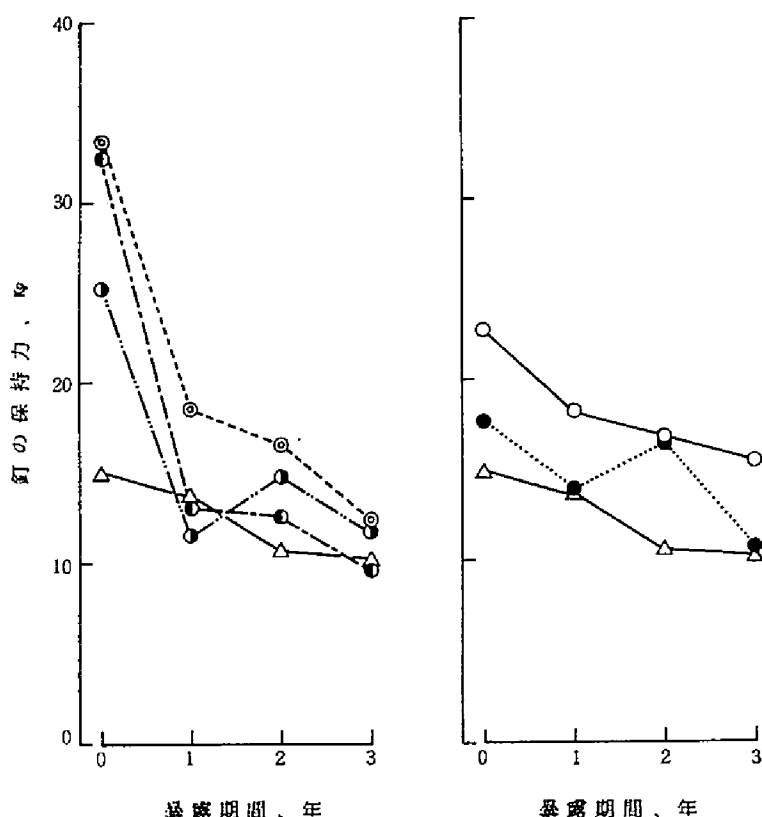


図 15・45、釘の保持力と暴露期間の関係
(記号は図 15・11に同じ)

第 4 節 摘 要

代表的な防火剤として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $[\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2]_2\text{H}_3\text{PO}_4$ 、ミナリスおよびパイレンートを選び、これらによって処理された合板を溶脱試験に最もすぐれた結果を示した $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ で処理された合板とともに 3 年間屋外に暴露してそれらの性能の経年変化を追跡し、その耐候性を比較検討した。その結果はおよそつぎの通りである。

1. 防火性能の判定のために 2 種の加熱条件 (A : D が 5.0 cm で加熱時間 6 分、B : D が 7.5 cm で加熱時間 10 分) のもとに着火の有無、着火時間、表面および裏面温度の推移、残炎、残じん、燃焼残渣量等を測定した結果によれば、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 以外の処理合板では特に加熱表面の性状に依存することの大きいと思われる着火時間、表面温度等が暴露によって急速に無処理材のそれに近づいたのに対し、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理合板では著しい低下を示さなかった。

2. 屋外暴露された防火処理合板の示差熱分析の結果は防火性能の経年変化に必ずしも対応しなかったが、熱重量分析ではこれに対応する変化が認められた。

3. 合板の曲げ強度は、暴露によっていずれも若干の低下を示し、またその低下は南面暴露において北面暴露よりもやや顕著であった。強度低下率は $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 処理合板において比較的小さく、その他の処理および無処理合板のなかで、しいていえば、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理合板が最も小さかった。ただし、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理合板の曲げ強度そのものは、無暴露、暴露を通して最も高い値を保ちつづけた。

4. 暴露が吸湿性・吸水性におよぼす影響は概して顕著でなかった。吸湿率は、南面暴露試片が北面暴露試片よりも低く、また吸水による膨張率はいずれの合板においても暴露1年の間に顕著な増加を示した。

5. 合板の保釘力は、本実験の防火処理によっていずれも増加するが、処理の有無によらず暴露によって低下した。この間、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理合板の保釘力は、無暴露では二三の処理合板に劣るが、暴露1年あるいはそれ以後の段階では、他のいずれの合板よりも高い値を保った。

6. 暴露合板の固定に供した釘の錆の発生はミナリスおよびパイレソート処理合板において最も多く、 $[\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2]_2\text{H}_3\text{PO}_4$ および $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理合板において最も少なかった。

以上は暴露期間を3年に限った結果であって、暴露の影響は部分的にかなり明確となったが、なお不明確な点についてはさらに長期の暴露試験が必要である。

文 献

- 1) H. W. Eickner, J. of Materials, 1, 625 (1966)
- 2) A W P A, Report of Committee 9 - Fireproofing, Proceedings, Am. Wood-Preservers Assn., 1942, 482
- 3) H. L. Deery, Technical Publication 58, New York State College of Forestry, Nov., 1941.
- 4) T. S. McKnight, Report 190, Forest Res. Branch, Canada Department of Forestry, 1962.
- 5) Timber Research and Development Assn., TRADA Red Booklet RB 2, p. 34 (1953)
- 6) B. A. Bendtsen, USDA, FPL. FS Res. Paper FPL. 60, p. 44, (1966)
- 7) R. H. Bescher, Building Res., 3 (4), 53 (1965)
- 8) W. E. St Clair, Proceedings, Am. Wood-Preservers Assn., 1969, 250.
- 9) I. S. Goldstein and W. A. Dreher, Forest Products J., 11, 235 (1961)
- 10) S. C. Juneja, *ibid*, 22 (6), 17 (1972)
- 11) ANPA, Standards for Fire-Retardant Formulation Am. Wood-Preservers Assn., 1958, pp. 10-58.
- 12) 齊藤文春, 工業材料 16 (13), 117 (1968)

- 13) J. E. Ramsbottom and A. W. Snoad, Fabrics Coordinating Res. Committee, Dept. of Scientific and Industrial Research (Great Britain), 1st Rept. (1925), 2nd Rept. (1930), 3rd Rept. (1947)
- 14) A. van Kleeck, Proceedings, Am. Wood-Preservers Assn., 1942, 160.
- 15) J. C. Middleton, S. M. Dragoner, and F. T. Winters, Forest Products J., 15, 463(1965)
- 16) 日本建築学会設計々画 パンフレット 20, p. 2 (1970)

第16章 結 言

木材および木質材料の難燃化の方法を確立し、火災時における人命の安全と快適な住環境を確保する目的で、セルロースおよび木材の燃焼とそれに対する従来の無機系防火剤の効果、作用を再検討するとともに、無機酸とメラミン・ホルムアルデヒド初期付加縮合物を基本とする耐久性防火剤を開発、調製し、木材および木質材料の新しい防火加工の可能性を検討した。

従来の多くの防火剤の欠点として耐久性の不足、処理材の強度など材質の低下や処理材料表面への結晶ないし微粉の析出があげられている。本初期付加縮合物は、それを無機酸とともに木材中でさらに縮合させた場合に、無機酸の表面への移動を阻止するのみでなく、耐溶脱性、耐久性をもち、繊維の樹脂加工から類推して、機械的性質の改善などが期待され、一方、結晶析出と耐溶脱性という点で同様の効果を現わす有機リン化合物が欠点とする毒性、悪臭の危険は低いと考えられる。

調製の結果によれば、本付加縮合物は、 HBr 、 HCl 、 H_2SO_4 、 $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH}$ のような強酸のみでなく H_3PO_4 、 H_3BO_3 のような弱酸のほか HCOOH 、 CH_3COOH の有機酸によっても生成した。これらは、いずれも水に対して80%以上を添加してもなお濁りを生じないという高い溶解度を持ち、長期にわたって安定であるので、調製および使用が容易である。また、処理材表面への結晶の析出やパウダリング現象も認められない。

これによって処理条件を種々検討し、木材、合板、濾紙等を処理し、処理試料について、防火性能、強度、吸湿・吸水性、寸法安定性、溶脱性、耐候性を評価するとともに、示差熱分析、熱重量分析、ガスクロマトグラフィ、微量元素分析、赤外吸収スペクトルの面からも処理効果の解明を期した。

本付加縮合物は、従来のすぐれた防火剤である $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 NH_4Br 、 $[\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2]_2\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、ミナリスおよびパイレソートが約10~15%において現わす性能、すなわち、ASTMおよびJISの燃焼試験における発炎燃焼および表面燃焼の完全な阻止、に到達するには、 $\text{HCl} \cdot \text{MFAC}$ を除き大略7~10%の保持率において充分であり、とくに $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ においては約6%という低い値となった。このような $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の特徴は表面処理においても発揮されラワン合板、硬質繊維板およびパーティクル・ボードに対する $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 1g塗布は $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 5.3g塗布に匹敵した。また、本付加縮合物による処理は煙の発生をもほとんど阻止するようである。

スギ挽板およびラワン合板は、本付加縮合物を注入含浸した場合、耐湿性、耐水性、寸法安定性および曲げ強度はMFACに配する酸の種類および量によって異なり、強酸である HBr 、 H_2SO_4 あるいは多量の H_3PO_4 は寸法安定性の面ですぐれてはいるが、強度低下が認められ、逆に、 H_3PO_4 がメラミンと当量の場合には、寸法安定性は無処理材と大差がないが、強度において若干の改善があり、 $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{LiOH} \cdot \text{MFAC}$ は寸法安定性と強度の両面において向上がみられた。

以上の結果から、防火性能と強度の面で問題のない $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ および $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{LiOH} \cdot \text{MFAC}$ についてヒノキスライストベニヤを用いて、ASTM・TAPPIに提案された新しい溶脱試験

をこゝろみたところ H_3PO_4 は H_3BO_3 よりもすぐれており、また同じく H_3PO_4 を配して防火性能の高い尿素あるいはジシアンジアミド・ホルムアルデヒド付加縮合物に比べても $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ はすぐれていることが判明した。

したがって、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ について、ラワン合板を用いた屋外暴露試験を開始し、3年を経た段階での防火性能、吸湿性、吸水性、寸法安定性、曲げ強度および釘の引抜き抵抗と錆の発生率を、ミナリス、パイレソート、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2)_2\text{H}_3\text{PO}_4$ 等の防火剤と比較した。その結果、ミナリスと $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ とは防火性能以外の点において無処理合板より耐候性が良好であると同時に防火性能の耐候性にもすぐれていたが、とくに $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ による処理合板には、残炎、残じんはもとより着火すらみられなかった。

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ に対して上述の防火性能あるいは耐候性を与える因子としては以下のようなのが考えられる。一般に防火剤は木材の熱分解の温度を低下させ、揮発性分解生成物中の不燃性成分を増し、可燃性成分を減ずるとともに揮発総量を減少して、分解残渣を増加させる作用がある。種々の防火剤によって処理した濾紙およびヒノキについての熱重量分析において熱分解開始温度と最終残渣量を求めたところ、燃焼試験において着火をひきおこす範囲では、防火剤の保持率の増加とともに開始温度は低下し、残渣量は増すがそれをこえる保持率の影響はわずかとなり、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の場合には保持率の飽和値が最も小さかった。 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理試料のガスクロマトグラフィによる揮発性生成物の分析結果には無処理試料に比べて多量の水の発生および CO/CO_2 の低下が認められ、分解残渣の微量元素分析の結果もまたこの結論を支持するに足るものであった。

以上のような効果は、いずれも発炎燃焼の阻止に関連するものであり、表面燃焼の阻止に対する防火剤の役割については、現在一般論は確立されていない。しかし個別的には、例えば、熱分解残渣中の P は表面燃焼を阻止する効果をもつことが知られている。 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ の場合は、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ よりも低い保持率から出発しても処理試料の熱分解残渣中の P の保持率は高く、その量の P を固定するには残渣中の O だけでは不十分で、C あるいは N との結合が必要との計算結果が得られた。

溶脱試験における溶出処理後の試料の微量元素分析の結果においても $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MFAC}$ 処理試料中の P の残留率は高く、一方、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ あるいは類似の窒素塩基を H_3PO_4 に配した防火剤の防火性能の低下には P の溶出が主要な原因と考えられた。

したがって、 H_3PO_4 と MFAC との組合せによって表面燃焼を阻止し、耐候性にすぐれた防火剤が得られた共通の原因としては H_3PO_4 中の P と MFAC 中の C あるいは N との強固な化学結合が考えられこのことは赤外吸収スペクトルからもうらづけられた。

酸・MFAC が木材および木質材料の防火剤、防火塗料、防火接着剤および化学加工剤として有効に利用されるためには今後解決すべき多くの問題を残したが、本研究によって酸・MFAC の基本的性質、セルロースおよび木材の着火、燃焼に対する抑制効果ならびに処理材料の機械的性質に対する影響などを知ることができ、上述の広範な応用の可能性の一端を明らかにし得たものと思う。

謝 辞

本研究にあたり終始御指導を賜った京都大学木材研究所教授 満久 崇麿 先生に厚くお礼を申し上げます。

また、本論文のとりまとめに御教示と御助言をいただいた京都大学農学部教授横田 徳郎先生、同学部教授岡本一先生に心からのお礼を申し上げます。実験およびデータ整理に御協力いただいた京都大学木材研究所佐々木光助教授、金田弘氏、^{増田稔氏}南正院博士、勝山三千代女史ならびに木質材料研究部門の皆様や研究生であった大羽伸和君、津島孝彦君、林勝君、門川純啓君、吉川武志君、近藤晴彦君、堀真一君にお礼を申し上げます。さらに貴重な研究資料を提供していただいた US Dept. of Navy, Naval Weapons Center, Commader, Dr. W. K. Smith、US Dept. of the Army, Dr. S. B. Martin ならびに AMERICAN CYANAMID COMPANY の Stanford Laboratories に心からの謝意を表します。